

# ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE • BAND 28 • HEFT 4 • FEBRUAR 1937

## *Optische Untersuchungen an dünnen Silber- und Jodsilberschichten*

*Von Georg Essers-Rheindorf*

(Mit 11 Figuren)

Inhalt: Zielsetzung. — Die Reflexionsmethode. Herleitung der Formeln. — Experimenteller Teil. — Die Vergleichsmethode. Newtonsche Ringe. — Meßergebnisse. — Beispiel einer Dickenbestimmung. Genauigkeit der Messungen. — Diskussion der Meßresultate. — Zusammenfassung.

### **Zielsetzung**

Bei den Untersuchungen an dünnen Schichten ergibt sich sehr oft die Notwendigkeit einer einfachen und genügend genauen Dickenbestimmung, da die elektrischen und optischen Eigenschaften dünner Schichten sehr stark von der Dicke abhängen<sup>1)</sup>.

Die indirekten Dickenbestimmungen — durch Wägung, aus dem geometrischen Abstand zwischen Unterlage und Verdampfungsquelle, durch Umwandlung in eine durchsichtige Verbindung — machen die Voraussetzung, daß die Dichte dünner Schichten nicht mit der Dicke variiert<sup>2)</sup>. Das ist aber keineswegs von vornherein sicher und trifft, wie die röntgenoptischen Untersuchungen von Kiessig und Riedmiller zeigen<sup>3)</sup>, jedenfalls nicht für alle Substanzen zu. Frei von diesen Annahmen sind die Dickenbestimmungen auf Grund optischer Messungen<sup>4)</sup>. Allerdings ist hier die Rechnung ziemlich umständlich und gerade für extrem dünne Schichten wird die Methode zu ungenau. Ebenfalls frei von unbewiesenen Voraussetzungen ist die röntgenoptische Interferenzmethode von Kiessig und Riedmiller; jedoch erfordert sie ziemlich großen experimentellen Aufwand und wird unterhalb von 20 m $\mu$  auch schon zu ungenau, selbst wenn man sehr harte Strahlen anwendet. Die Methode der Newtonschen

1) H. Murmann, Ztschr. f. Phys. 80. S. 161. 1933, daselbst ausführliches Literaturverzeichnis.

2) H. Murmann, a. a. O.

3) H. Kiessig, Ann. d. Phys. [5] 10. S. 715. 1931; R. Riedmiller, Ann. d. Phys. [5] 20. S. 377. 1934.

4) K. Försterling, Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1911. S. 58 u. 449; N. Galli, Diss. Göttingen 1911.

Ringe<sup>1)</sup> und die Wienersche Methode<sup>2)</sup> sind bei sehr dünnen Schichten im wesentlichen nur auf durchsichtige Substanzen anwendbar, da die Korrekturrechnungen zu unsicher werden, sobald die optischen Konstanten nicht mehr unabhängig von der Dicke sind.

Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Försterling wurde deshalb eine neue optische Methode ausgearbeitet und für Silber und Jodsilber mit einer vorhandenen Methode verglichen. Es handelt sich bei dieser Reflexionsmethode bei einer für die meisten Untersuchungen an dünnen Schichten hinreichenden Genauigkeit um eine einfache direkte Dickenbestimmung auf Grund von Polarisationsmessungen. Gleichzeitig wurde das optische Verhalten dünner Silber- und Jodsilberschichten, die im Hochvakuum hergestellt sind, eingehend untersucht.

#### Die Reflexionsmethode. Herleitung der Formeln

Die Formeln zur Berechnung der Dicke dünner Schichten aus Polarisationsbeobachtungen sind im allgemeinen außerordentlich unübersichtlich. Es ist daher zweckmäßig, die Beobachtungen so einzurichten, daß sie eine möglichst einfache Auswertung gestatten.

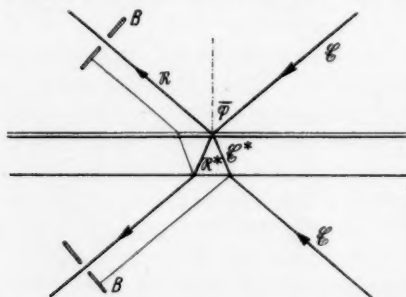


Fig. 1. Strahlengang bei der Reflexionsmethode.  
 $\mathcal{E}, \mathcal{R}$ : Amplitude und Phase des in Luft einfallenden, bzw. des an der Schicht reflektierten Lichtes.  
 $\mathcal{E}^*, \mathcal{R}^*$ : Amplitude und Phase des von der Glasseite aus einfallenden, bzw. an der Schicht reflektierten Lichtes.  $B$ : Blenden.  
 $\varphi$ : Einfallswinkel

Aus diesem Grunde schlagen wir folgenden Weg ein. Die Dicke wird bestimmt aus dem Polarisationszustand des Lichtes, das aus zwei verschiedenen Medien kommend an der Schicht unter dem Polarisationswinkel der Unterlage reflektiert wird. Die Schicht befindet sich auf einer Glasunterlage. Der Strahlengang bei der Methode ist in Fig. 1 dargestellt.

Im folgenden soll sich der Index 1 auf die Schicht, der Index 2 auf die Unterlage beziehen; die Größen in Luft bleiben ohne Index.

1) H. Fizeau, *Compt. rend.* 52. S. 274. 1861; G. Quincke, *Pogg. Ann.* 129. S. 178. 1866; W. Wernicke, *Pogg. Ann. Erg.-Bd.* 1878; P. Drude, *Wied. Ann.* 50. S. 595. 1893; 51. S. 77. 1894.

2) O. Wiener, *Wied. Ann.* 31. S. 629. 1887.

Ferner ist:  $n_h$  der Brechungsindex des  $h$ -ten Mediums,  $a_h$  und  $c_h$  der  $\sin$  und  $\cos$  des Einfallswinkels im  $h$ -ten Medium. Für  $h = 1$  sind diese Größen im allgemeinen Fall komplex, da als Schicht absorbierende Substanzen zugelassen sind.  $\varphi$  ist der Einfallswinkel in Luft,  $\bar{\varphi}$  der Polarisationswinkel der Glasunterlage.

Es gilt für die Reflexion:

Luft : Schicht	Schicht : Glas
$r_p = \frac{c - n_1 c_1}{c + n_1 c_1},$	$r_p' = \frac{n_1 c_1 - n_2 c_2}{n_1 c_1 + n_2 c_2},$
$r_s = \frac{n_1 c - c_1}{n_1 c + c_1},$	$r_s' = \frac{n_2 c_1 - n_1 c_2}{n_2 c_1 + n_1 c_2}.$

Amplitude und Phase des reflektierten Lichtes ist dann für die zur Einfallsebene senkrechte ( $s$ )- und parallele ( $p$ )-Komponente gegeben durch:

$$(1a) \quad \Re = \frac{r + r' e^{-2}}{1 + r r' e^{-2}} \mathfrak{E}.$$

Dabei ist:

$$e = e^{2\pi i n_1 c_1 \frac{D}{\lambda}} = e^{2\pi i \sqrt{n_1^2 - a^2} \frac{D}{\lambda}}.$$

$D$ : Dicke der Schicht,  $\lambda$ : Wellenlänge des Lichtes in Luft gemessen.

Bei der Reflexion an der Grenze zwischen Glas und Schicht gilt für die  $s$ - und  $p$ -Komponente:

Glas : Schicht	Schicht : Luft
$r'' = -r',$	$r''' = -r$

und

$$(1b) \quad \Re^* = \frac{r'' + r''' e^{-2}}{1 + r'' r''' e^{-2}} \mathfrak{E}^* = - \frac{r' + r e^{-2}}{1 + r r' e^{-2}} \mathfrak{E}^*.$$

Einen Zusammenhang zwischen  $r_s$  und  $r_s'$  finden wir nun durch die Festsetzung, daß die Beobachtung unter dem Polarisationswinkel des Glases erfolgt. Bei verschwindender Schichtdicke ist dann:

$$(2a) \quad r_{0s} = \frac{r_s + r_s'}{1 + r_s r_s'} = \frac{n_2 c - c_2}{n_2 c + c_2} = 0.$$

Also:

$$(2b) \quad r_s = -r_s'; \quad c_2 = n_2 c.$$

Ferner ist:

$$(3) \quad n_2 = \sin \bar{\varphi}_e : \sin \bar{\varphi}_a = a : c.$$

Wir bilden nun unter der Annahme, daß  $E_z : E_p = 1$ , d. h., daß das Azimut des einfallenden linear polarisierten Lichtes  $45^\circ$  beträgt, den mit  $P$  bezeichneten Ausdruck:

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} P &= \frac{\Re_s}{\Re_p} \cdot \frac{\Re_p^*}{\Re_s^*} \cdot \frac{\mathfrak{E}_s^*}{\mathfrak{E}_p^*} = \frac{e^{-2} - 1}{e^{+2} - 1} \cdot \frac{1 + p e^{+2}}{1 + p e^{-2}} \\ &= \frac{p - 1 + e^{-2} - p e^{+2}}{p - 1 + e^{+2} - p e^{-2}}. \end{aligned} \right.$$

Dabei ist gesetzt:

$$p = r_p' : r_p.$$

Daraus ergibt sich:

$$(5) \quad \frac{P - 1}{P + 1} \cdot \frac{p - 1}{p + 1} = \frac{e^{+2} - e^{-2}}{-2 + e^{+2} + e^{-2}}.$$

Unter Benutzung von (2b) wird:

$$p = \frac{r_p'}{r_p} = \frac{n_1 c_1 c (1 - n_2^2) + (n_1^2 c_1^2 - n_2^2 c^2)}{n_1 c_1 c (1 - n_2^2) - (n_1^2 c_1^2 - n_2^2 c^2)}$$

und:

$$(6) \quad \frac{p + 1}{p - 1} = - \frac{(n_2^2 - 1) c \sqrt{n_1^2 - a^2}}{n_1^2 - 2a^2}.$$

Aus (6) und (5) ergibt sich dann:

$$(7) \quad \frac{e^{+2} - e^{-2}}{2 - e^{+2} - e^{-2}} = \frac{n_1^2 - 2a^2}{\sqrt{n_1^2 - a^2} \cdot c (n_2^2 - 1)} \cdot \frac{P - 1}{P + 1}.$$

Damit haben wir die Ausgangsformel für die Dickenbestimmung; denn rechts stehen nur noch meßbare Größen, links steht nur noch  $D$ , allerdings noch im Exponenten der  $e$ -Funktion und in Verbindung mit  $n_1$ .

Beobachtet wird der Polarisationszustand des jeweils reflektierten Lichtes. Dabei hat das Licht beim zweiten Strahlengang — Reflexion an der Grenze zwischen Glas und Schicht — außer der durch  $R_s^* : R_p^*$  gegebenen Veränderung zweimal bei der Brechung an der Grenze der Glasplatte gegen Luft seinen Polarisationszustand geändert. Und zwar ist:

$$\mathfrak{E}_s^* : \mathfrak{E}_p^* = \frac{1}{\cos(\bar{\varphi} - \bar{\chi})} \mathfrak{E}_s : \mathfrak{E}_p.$$

Beim Verlassen des Glases tritt dieselbe Änderung nochmals auf; wir beobachten also:

$$P' = P \cdot \cos^2(\bar{\varphi} - \bar{\chi})$$

oder

$$P = P' : \cos^2(90^\circ - 2\bar{\varphi}),$$

setzen wir noch:

$$\frac{\Re_s}{\Re_p} = \operatorname{tg} \chi e^{i\delta}; \quad \frac{\Re_s^*}{\Re_p^*} = \operatorname{tg} \chi' e^{i\delta'},$$

so wird:

$$(8) \quad P = \varrho e^{i\Delta} = \frac{\operatorname{tg} \chi \cdot \operatorname{ctg} \chi'}{\cos^2(90^\circ - 2\bar{\varphi})} e^{i(\delta - \delta')}.$$

Also:

$$(8a) \quad \varrho = \frac{\operatorname{tg} \chi \cdot \operatorname{ctg} \chi'}{\cos^2(90^\circ - 2\bar{\varphi})}; \quad \Delta = \delta - \delta'.$$



## Anwendungen

1. *Durchsichtige Schichten*

Der Brechungsindex ist reell:

$$n_1 = n.$$

Also wird:

$$e^{+2} = e^{4\pi i \sqrt{n^2 - a^2} \frac{D}{\lambda}} = e^{ix} = \cos x + i \sin x.$$

Setzen wir noch:

$$q = \frac{n^2 - 2a^2}{\sqrt{n^2 - a^2} \cdot c(n_2^2 - 1)},$$

so erhalten wir aus (7) und (8)

$$(7a) \quad q \frac{e^2 - 1 + 2i q \sin A}{e^2 + 1 + 2q \cos A} = i \frac{\sin x}{1 - \cos x}.$$

Daraus folgt durch Trennung von reellem und imaginärem Teil:

$$(9a) \quad q \frac{e^2 - 1}{e^2 + 1 + 2q \cos A} = 0$$

oder

$$(9b) \quad q = 1$$

als Kriterium dafür, daß die Theorie auf die vorliegenden Messungen anwendbar ist. Ferner ist wegen  $q = 1$ :

$$q \frac{\sin A}{1 + \cos A} = \frac{\sin x}{1 - \cos x}$$

oder

$$(10) \quad \frac{1}{q} \operatorname{ctg} \frac{A}{2} = \operatorname{tg} \frac{x}{2} = \operatorname{tg} \left( 2\pi \sqrt{n^2 - a^2} \frac{D}{\lambda} \right)$$

und

$$(11) \quad D = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{n^2 - a^2}} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \left( \frac{\sqrt{n^2 - a^2} \cdot c(n_2^2 - 1)}{n^2 - 2a^2} \operatorname{ctg} \frac{A}{2} \right).$$

Ist  $n$  noch konstant, d. h. unabhängig von  $D$ , so folgt:

$$(11a) \quad D = A \operatorname{arc} \operatorname{tg} B \cdot \operatorname{ctg} \frac{A}{2}.$$

Dabei sind:

$$A = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{n^2 - a^2}}; \quad B = \frac{\sqrt{n^2 - a^2} \cdot c(n_2^2 - 1)}{n^2 - 2a^2}$$

bekannte Größen.

Für viele Fälle genügt eine graphische Auswertung der Messungen, nachdem man  $D$  als Funktion von  $A/2$  aufgetragen hat.2. *Dünne Schichten absorbierender Medien*Wir setzen:  $n_1 = n - ik$ .

Es handelt sich um den Ausdruck

$$\frac{e^{+2} - e^{-2}}{2 - e^{+2} - e^{-2}},$$

den wir in eine Potenzreihe entwickeln können. Wir setzen wieder  $e^{\pm i x} = e^{i x}$ , wobei  $x$  aber jetzt komplex ist. Nun ist:

$$e^{\pm i x} = 1 \pm \frac{i x}{1!} - \frac{x^2}{2!} \mp i \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} \pm i \frac{x^5}{5!} \dots$$

So wird:

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{n_1^2 - 2a^2}{\sqrt{n_1^2 - a^2} \cdot c(n_2^2 - 1)} \cdot \frac{P-1}{P+1} &= i \left( \frac{2}{x} - \frac{x}{6} + \frac{x^3}{360} = \dots \right) \\ &= \frac{i \lambda}{2\pi \sqrt{n_1^2 - a^2} D} - \frac{2i}{3} \pi \sqrt{n_1^2 - a^2} \frac{D}{\lambda} \dots \end{aligned} \right.$$

Betrachten wir nun die erste Näherung, so wird:

$$(12a) \quad \frac{n_1^2 - 2a^2}{c(n_2^2 - 1)} \cdot \frac{P-1}{P+1} = \frac{i \lambda}{2\pi \cdot D_1}.$$

Daraus ergibt sich mit (8):

$$\begin{aligned} 2\pi \frac{D_1}{\lambda} \{ (n^2 - k^2 - 2a^2) 2\varrho \sin \Delta - (\varrho^2 - 1) 2nk \} \\ = (n_2^2 - 1) c (\varrho^2 + 1 + 2\varrho \cos \Delta) \end{aligned}$$

und für die Dicke in erster Näherung:

$$(13) \quad D_1 = \frac{(n_2^2 - 1) c (\varrho^2 + 1 + 2\varrho \cos \Delta) \cdot \lambda}{2\pi \{ (n^2 - k^2 - 2a^2) 2\varrho \sin \Delta - (\varrho^2 - 1) 2nk \}}.$$

Als Korrektur ist unter Umständen das Glied  $-\frac{x}{6}$  noch zu berücksichtigen, daraus ergibt sich als zweite Näherung:

$$(13a) \quad D = D_1 \left[ 1 - \frac{4\pi}{3} \cdot \left( \frac{D_1}{\lambda} \right)^2 (n - k - a) \right].$$

Es gelingt also wieder, die Dicke der Schicht explizit als Funktion der meßbaren Größen hinzuschreiben.

Bei Anwendung der Reflexionsmethode muß allerdings  $n_1 = n - ik$  bekannt sein. In dieser Arbeit wurde  $n_1$  nach der Försterlingschen Methode<sup>1)</sup> bestimmt. Danach ist:

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{n'^2 - k'^2}{(n'^2 + k'^2)^2} &= \operatorname{ctg}^2 \varphi + Q = \alpha \\ \frac{2n'k'}{(n'^2 + k'^2)^2} &= Q \cdot \operatorname{tg}(\delta_R - \delta_D) = \beta, \end{aligned} \right.$$

wenn wir setzen:

$$(14a) \quad \left\{ \begin{aligned} Q &= \frac{\operatorname{tg} \chi_R \cdot \operatorname{ctg} \chi_D}{\sin^2 \varphi} \cos(\delta_R - \delta_D) \quad \text{und} \\ \frac{\Re_r}{\Re_p} &= \operatorname{tg} \chi_R e^{i\delta_R} \quad \text{für das an der Schicht reflektierte Licht.} \\ \frac{D_r}{D_p} &= \operatorname{tg} \chi_D e^{i\delta_D} \quad \text{für das durchgegangene Licht.} \end{aligned} \right.$$

$\varphi$  ist der Einfallswinkel.

1) K. Försterling, a. a. O.

$n' = n' - ik'$  ist der komplexe Brechungsindex der Schicht gerechnet gegen die Unterlage bzw. Einbettungsflüssigkeit. Dann ist  $n_1 = n' \cdot n_2$  der Brechungsindex gegen Luft, wenn  $n_2$  der Brechungsindex der Unterlage ist.

Eine einfache Lösung obiger Formeln findet man durch Anwendung der Substitution:

$$n' \longleftrightarrow n'' \quad \text{und} \quad k' \longleftrightarrow ik''.$$

Dann ist:

$$(15) \quad \begin{cases} n' = \sqrt{\frac{V\alpha^2 + \beta^2 + \alpha}{2(\alpha^2 + \beta^2)}} \\ k' = \sqrt{\frac{V\alpha^2 + \beta^2 - \alpha}{2(\alpha^2 + \beta^2)}} \end{cases}$$

Für durchsichtige Schichten ergibt sich einfach:

$$(15a) \quad \alpha = \frac{1}{n'^2} \quad \text{d. h.} \quad n' = \frac{1}{\sqrt{\alpha}}.$$

Da  $k = 0$  ist, muß sich experimentell  $\beta = 0$  ergeben, was bei Jodsilberschichten auch stets annähernd der Fall war; denn  $\delta$  und somit  $\sin \delta$  war stets klein.

### Experimenteller Teil

#### Auswahl der Glasunterlage

Da das Licht sowohl bei der Reflexionsmethode als auch bei der Bestimmung der optischen Konstanten durch die Glasunterlage hindurchgeht, muß dieselbe möglichst spannungsfrei sein, wenn man eine nachträgliche unsichere Korrekturrechnung vermeiden will. Deshalb wurden aus einer größeren Anzahl von Spiegelglasplatten drei spannungsfreie Stücke herausgesucht und als Unterlage benutzt. Die Prüfung auf Spannungsfreiheit geschah folgendermaßen: die Platten wurden in eine Flüssigkeit von gleichem Brechungsindex (vgl. unten) eingebettet, und das Licht fiel unter denselben Winkeln ein, wie bei den späteren Messungen. Dabei blieb bei den ausgesuchten Stellen die Nullstellung von Analysator und Kompensator innerhalb der späterhin erzielten Einstellungsgenauigkeit erhalten. Die Dicke der Platten betrug 4—6 mm. So konnte der an der Schicht reflektierte Strahl leicht von dem an der Grenze zwischen Glas und Luft reflektierten getrennt werden, dabei war ein Keilwinkel der Platten von einigen Minuten noch von Vorteil.

Der Brechungsindex des Glases ergab sich mit Hilfe eines Abbeschen Kristallreflektometers zu  $n_2 = 1,515 \pm 0,003$  für  $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ .

Mit Hilfe des Polarisationswinkels ergab sich für  $\bar{\varphi} = 56^\circ 30'$  der Brechungsindex zu  $1,510 \pm 0,015$ . Benutzt wurde:

$n_2 = 1,515$ : Brechungsindex

$\bar{\varphi} = 56^\circ 30'$ : Polarisationswinkel.

#### Herstellung der Schichten. Vorversuche

Die Schichten wurden auf zwei verschiedene Methoden, aber stets durch Verdampfen im Hochvakuum hergestellt.

Bei den ersten Schichten (Meßreihe I und Meßreihe II, 20—28) wurde das Silber durch Wirbelstrom ausgeheizt und zum Verdampfen gebracht. Die Anordnung ergibt sich aus Fig. 2.

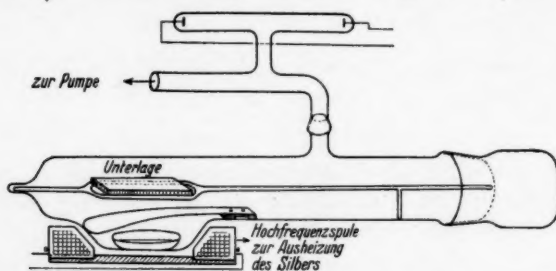


Fig. 2. Erste Aufdampfungsanlage

Das Vakuum wurde mit einem Entladungsrohr, das durch einen Funkeninduktor betrieben wurde, geprüft und zwar wurde das Aussetzen jeglicher Lichterscheinung abgewartet. Zwischen dem zu verdampfenden Silber und der Glasunterlage befand sich ein Glimmerschirm, der an einem Eisenstückchen befestigt war, und so von außen mit einem Magnet entfernt werden konnte. Vor dem eigentlichen Aufdampfen wurde zunächst einige Sekunden blind verdampft, um alle Oberflächenverunreinigungen von dem Silber zu entfernen. Dann wurde der Schirm entfernt und die Schicht hergestellt. Die Verdampfungsfläche des Silbers entsprach der Größe der Unterlage, und der Abstand betrug 4 cm. So ließ sich eine gleichmäßige Dicke erzielen. Dickenunterschiede waren innerhalb der Meßgenauigkeit nicht nachweisbar; außerdem wurde nur im Bereich von 1,5 cm von der Mitte aus gemessen. Nach der Herstellung mußte das Hochvakuum noch etwa 15 Min. aufrechterhalten werden, bis daß sich Temperaturgleichgewicht eingestellt hatte. Sonst waren die Schichten getrübt und somit unbrauchbar.

Diese Anordnung hatte den Vorteil größter Sauberkeit im Verdampfungsräum, in dem sich außer dem Silber kein Metall befand.

Allerdings war die entstehende Schicht noch im Bereich des Hochfrequenzfeldes der Spule, wodurch sie unkontrollierbar erwärmt wurde. Ferner war bei der geringen Schichtdicke eine Regulierung durch die Aufdampfzeit nicht möglich, da der benutzte Sender voll ausgenutzt werden mußte und so die Bedingungen für die Hochfrequenzspule nicht genügend konstant gehalten werden konnten. Deshalb wurden spätere Schichten (Meßreihe II, 1–20 und Meßreihe III) hergestellt durch Verdampfen des Silbers aus einem Molybdänschälchen, welches direkt elektrisch geheizt wurde (Fig. 3). Durch Abwiegen der Silbermengen ließ sich — wenn auch nur größenordnungsmäßig — die Schichtdicke regulieren. Ferner konnten durch Verwendung eines großen Abstandes zwischen Unterlage und Verdampfungsschälchen gleichzeitig zwei Schichten gleicher Dicke hergestellt werden, so daß zur Messung der Dicken und optischen Konstanten zwei gleichzeitig hergestellte Schichten zur Verfügung standen, wodurch die Meßreihe III erleichtert wurde.

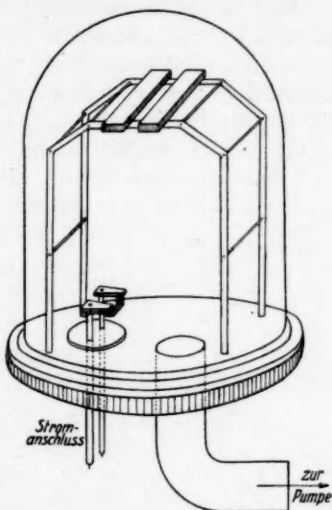


Fig. 3. Zweite Aufdampfungsanlage

Die Verdampfungsstelle war stets nahezu punktförmig, da als größte Silbermenge 7 mg zum Verdampfen gebracht wurden. Die Dicken zweier Stellen einer Schicht bzw. zweier nebeneinanderliegender Schichten müssen sich also umgekehrt verhalten, wie die Quadrate ihres Abstandes vom Verdampfungspunkt. Daraus ergibt sich bei den benutzten mittleren Abständen von 16 und 20 cm ein Unterschied der Dicken zweier nebeneinanderliegender Platten von etwa 1%, der durchaus im Bereich der Meßgenauigkeit liegt. Dieses Resultat wurde auch experimentell nachgeprüft und bestätigt.

Bei den Silberschichten machten sich unterhalb von  $10\text{ m}\mu$  deutliche Alterungserscheinungen — wohl durch langsame Oxydation — bemerkbar in dem Sinne, daß  $n$  zu-, und  $k$  abnahm. Deshalb wurden die Schichten sofort nach der Entnahme aus dem Vakuum gemessen und nur solche verwertet, bei denen sich während der Messung, die etwa 1 Std. 30. Min. dauerte, kein Gang bemerkbar machte.

Um die Jodsilberschichten zu erhalten, wurden die Silberschichten 15 Min. lang Joddämpfen ausgesetzt und danach in ein Vakuum (1 mm Hg) gebracht, damit keine Joddämpfe an der Schicht haften blieben. Die so behandelten und möglichst vor Belichtung geschützten Jodsilberschichten zeigten sich recht beständig, wie der folgende Versuch nachweist: Nach der Herstellung der Schicht wurde ihr Brechungsindex mehrmals in Abständen von etwa 1 Std. gemessen. Während der ersten 5 Std. blieb die Schicht in der Flüssigkeit, in die sie zur Bestimmung der optischen Konstanten (vgl. später) getaucht werden mußte, wurde dann herausgenommen, im Vakuum getrocknet und zum Messen wieder in die Flüssigkeit gebracht.

Zeit der Messung	$\chi_R$	$\chi_D$	$\delta$	$\alpha$	$n$
0 <sup>h</sup> 0'—0 <sup>h</sup> 15'	11° 50'	45° 21'	3° 1'	0,609	1,94
1 <sup>h</sup> 0'—1 <sup>h</sup> 15'	11° 51'	45° 14'	3° 56'	0,610	1,94
2 <sup>h</sup> 0'—2 <sup>h</sup> 15'	11° 53'	45° 15'	3° 5'	0,611	1,94
3 <sup>h</sup> 30'—3 <sup>h</sup> 45'	12° 0'	45° 28'	4° 27'	0,611	1,94
4 <sup>h</sup> 45'—5 <sup>h</sup> 0'	11° 49'	45° 20'	3° 0'	0,608	1,95
6 <sup>h</sup> 0'—6 <sup>h</sup> 15'	12° 0'	45° 26'	3° 34'	0,612	1,93

Wie die obige Tabelle erkennen läßt, zeigt sich praktisch keine Änderung des Brechungsindex.

Schließlich wurde die Anwendbarkeit der oben angegebenen Methode<sup>1)</sup> der Bestimmung der optischen Konstanten auf durchsichtige Medien noch geprüft durch Vergleich mit der Methode des Polarisationswinkels, wobei die Jodsilberschicht durch Aufkitten eines Prismas zwischen gleiche Medien gebracht wurde. Die in der folgenden Tabelle<sup>2)</sup> enthaltenen Ergebnisse zeigen innerhalb der Versuchsgenauigkeit Übereinstimmung der beiden Methoden.

Nr.	$\varphi$	$n'$	$n$	$\chi_R$	$\chi_D$	$\alpha$	$n$
1	55° 20'	1,45	2,20	7° 11'	48° 13'	0,466	2,21
2	55° 30'	1,46	2,21	7° 23'	47° 5'	0,475	2,20
3	54° 50'	1,42	2,15	7° 30'	46° 59'	0,478	2,19
4	54° 20'	1,39	2,11	8° 59'	46° 43'	0,509	2,12
5	54° 30'	1,40	2,12	9° 51'	46° 47'	0,526	2,09
6	50° 10'	1,20	1,82	14° 51'	45° 2'	0,646	1,88
7	49° 20'	1,16	1,76	18° 10'	44° 59'	0,720	1,79
8	48° 40'	1,14	1,73	18° 21'	44° 51'	0,727	1,78

Dabei beträgt die Genauigkeit bei der Försterlingschen Methode 1%. Bei der Methode des Polarisationswinkels etwa 3%. Deshalb wurde der Brechungsindex nur nach der ersteren Methode bestimmt.

1) Göttinger Nachr. 1911.

2)  $\delta$  war stets so klein, daß  $\sin \delta$  innerhalb der Meßgenauigkeit gleich Null gesetzt werden konnte, und ist deshalb in der Tabelle nicht mehr angeführt.

### Meßanordnung

Die Anordnung bestand aus einer Punktlichtlampe von 110 Watt, einem Monochromator und einem Polarisationspektrometer. Zunächst wurde der Monochromator auf die grüne Linie einer Quecksilberlampe eingestellt, dann aber als Lichtquelle die Punktlichtlampe benutzt, um größere Intensität zu erhalten. Die Teilkreise des Spektrometers waren auf 1 Min. ablesbar, beim Babinet-Soleilschen Kompensator entsprach 0,01 Skt.  $0,256 \pm 0,0003^\circ$ . Der Strahlengang bei der Reflexionsmethode ist schon in Fig. 1 dargestellt. Die Dickenmessung wurde stets zuerst vorgenommen.

Zur Bestimmung der optischen Konstanten wurde die Schicht in eine Flüssigkeit vom gleichen Brechungsindex wie die Unterlage gebracht. Zu dem Zwecke wurde ein Trog aus Messing, Fig. 4 mit Fenstern aus spannungsfreien Mikroskopgläsern hergestellt. Durch die Abmessungen des Gefäßes war ein fester Einfallswinkel von  $60^\circ$  gegeben.

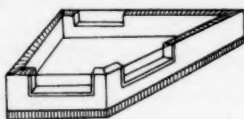


Fig. 4

Die Einbettungsflüssigkeit bestand aus einem Gemisch von Chlorbenzol ( $n = 1,523$  für  $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ ) und Xylol ( $n = 1,505$  für  $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ ). Die genaue Einstellung auf den Brechungsindex des Glases erfolgte mit Hilfe eines Refraktometers nach Pulfrich. Der Brechungsindex der Mischung änderte sich durch verschieden schnelles Verdunsten der beiden Flüssigkeiten während 8 tägiger Benutzung um maximal 0,003 und wurde jede Woche nachreguliert. Der Temperaturkoeffizient lag unter  $1^\circ_{00}$  und konnte vernachlässigt werden. Eine weitere Prüfung der Gleichheit des Brechungsindex von Glas und Flüssigkeit war dadurch gegeben, daß in der Flüssigkeit eine reine Glasunterlage praktisch keine Lichtintensität reflektierte.

### Die Vergleichsmethode. Newtonsche Ringe

Zum Vergleich wurde die Methode der Newtonschen Ringe verwandt. Ein Teil der Silberschicht wird entfernt und dann die Schicht in Jodsilber umgewandelt. Auf die Grenzlinie wird dann die Linse gelegt (Fig. 5a). Justiert wird so, daß die Interferenzringe senkrecht die Trennungslinie schneiden. Die Dicke der Schicht ergibt sich aus Fig. 5b, die einen zu 5a senkrechten Schnitt durch  $AA'$  darstellt. Dabei ist  $a_m$  ( $a_m'$ ) die Lage des  $m$ -ten Interferenzringes über der Schicht (über dem von der Schicht entblößten Streifen). Betrachten wir den Kreisbogen auf der Linsenfläche zwischen  $a_m$  und  $a_{m+1}$  als geradlinig (diese Näherung ist für höhere Ordnungen der Interferenz-



ringe erlaubt; denn der Radius der Linse  $R$  ist größer als 3 m), so ergibt sich zunächst ohne Berücksichtigung der Phasenänderung bei der Reflexion am Jodsilber:

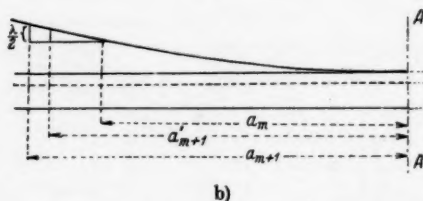
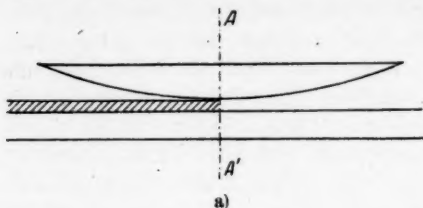


Fig. 5

$$D_0 = (1-p) \frac{\lambda}{2} + n \frac{\lambda}{2}.$$

Dabei ist gesetzt:

$$p^1) = \frac{a_{m+1}' - a_m}{a_{m+1} - a_m}.$$

Das Glied  $n \cdot \frac{\lambda}{2}$ , das wegen der Unsicherheit in der Bestimmung der Ordnung der Interferenz im allgemeinen auftritt, war in dieser Arbeit stets gleich Null, da nur Schichten untersucht wurden, bei

denen  $D < \frac{\lambda}{2}$  war. Zur Messung wurden nur Ringe höherer Ordnung benutzt, weil sonst die Interferenzringe zu stark verbreitert sind und

deshalb die Messungen zu ungenau wurden. Gemessen wurden die Differenzen der Ringdurchmesser. Beobachtet wurde im senkrecht reflektierten Licht.

Als Korrektur für die Mehrfachreflexion in der Jodsilberschicht ergibt sich:

$$(1-p) \frac{\lambda}{2} = D' + \frac{\varphi^*}{2} \cdot \frac{\lambda}{2\pi}.$$

Dabei ist  $\varphi^*$  im Bogenmaß gemessen die Phase, die sich durch Berücksichtigung der Mehrfachreflexionen ergibt, und es gilt:

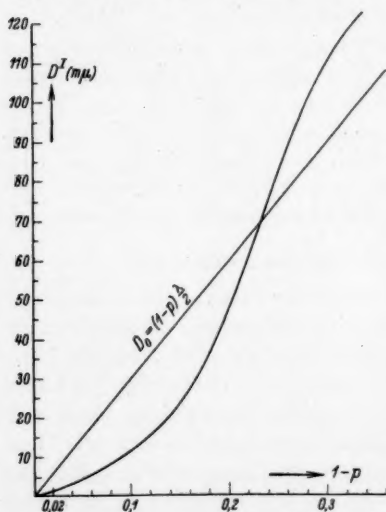


Fig. 6. Korrekturkurve für die Methode der Newtonschen Ringe

1) Eine Verwechslung mit dem früher benutzten  $p$  (Gl. 4) kommt wohl nicht in Frage.

$$\operatorname{tg} \varphi^* = \frac{\sin x}{2,485 - 1,31 \cos x} \quad 1).$$

Die Bestimmung von  $D^1$  geht nun auf graphischem Wege. In Fig. 6 ist  $D^1$  als Funktion von  $1 - p$  aufgetragen.

### Meßergebnisse

#### Bezeichnungen

In den angeführten Tabellen werden folgende Bezeichnungen verwandt:

I. Bestimmung der optischen Konstanten.

$\chi_R$  und  $\chi_D$ : Azimut des reflektierten und durchgegangenen Lichtes (14a).

$\delta = \delta_R - \delta_D$ , wobei  $\delta_R$  und  $\delta_D$  die Phase des reflektierten und durchgegangenen Lichtes ist (14a).

$n$  und  $k$ : die optischen Konstanten der Silberschichten.

II. Reflexionsmethode.

$\chi$  und  $\chi'$ : Azimut des an der Schicht reflektierten Lichtes.

$\Delta = \delta - \delta'$ , wobei  $\delta$  und  $\delta'$  die Phasenverzögerung des reflektierten Lichtes (Formel 8a).

$D$ : die Dicke der Silberschichten in zweiter Näherung (13a).

$D^{II}$ : die Dicke der Jodsilberschicht (11).

$$\varphi = \frac{\operatorname{tg} \chi \cdot \operatorname{ctg} \chi'}{\cos^2 (90^\circ - \varphi)} \text{ nach (8a).}$$

III. Methode der Newtonschen Ringe.

$$1 - p = 1 - \frac{a'_{m+1} - a_m}{a_{m+1} - a_m}: \text{ zur Bestimmung der Dicke der Schicht.}$$

$D^1$  Dicke der Jodsilberschicht.

Beim Vergleich der Dickenbestimmungen soll weiterhin geprüft werden, ob die in Jodsilber umgewandelte Schicht die vierfache Dicke besitzt wie die ursprüngliche Silberschicht. Man hat nämlich folgende Beziehung:

$$D(\text{Ag}) = D(\text{AgJ}) \cdot \frac{s' \cdot (\text{Ag})}{s \cdot (\text{AgJ})} = D(\text{AgJ}) \cdot C.$$

1) Zu den Drudeschen Resultaten (Drude, Wied. Ann. 50. S. 595. 1893; 51. S. 77. 1894) gelangt man am einfachsten auf folgende Weise. Für das an einer planparallelen Platte senkrecht reflektierte Licht gilt:

$$R = \frac{r + r' e^{-2}}{1 + r \cdot r' e^{-2}} \cdot E, \text{ wobei } e^{+2} = e^{ix} = e^{4\pi i n_1 \frac{D}{\lambda}}.$$

Dann ist:

$$R = \frac{r + r^2 r' \cos x + r' \cos x + r r'^2 + i (r^2 r' \sin x - r' \sin x)}{1 + r^2 \cdot r'^2 + 2 r r' \cos x} = |R| e^{i \varphi^*}.$$

Es interessiert:

$$\operatorname{tg} \varphi^* = \frac{-\sin x}{\frac{r(1+r^2)}{r'(1-r^2)} + \frac{1+r^2}{1-r^2} \cos x}.$$

Nun ist:

$$r_s = -r_p = +0,365; \quad r'_s = -r'_p = -0,175.$$

Daraus ergibt sich obige Formel.

Dabei ist:

$D(\text{Ag})$  und  $D(\text{AgJ})$ : Dicke der Silber- und Jodsilberschicht.

$(\text{Ag}) = 107,88$ : Atomgewicht des Silbers<sup>1)</sup>;  $(\text{AgJ}) = 234,80$ : Molekulargewicht des Jodsilbers.  $s = 10,498$  und  $s' = 5,73$  Dichte des Silbers und Jodsilbers. Daraus folgt:  $C = \frac{1}{3,988}$ . Wir können also innerhalb der Meßgenauigkeit setzen:  $C = \frac{1}{4}$ .

#### Meßreihe I

Es wurden 12 Silberschichten mit der ersten Apparatur hergestellt. Zunächst wurden Dicke und optische Konstanten der Silberschicht gemessen, sodann die Schicht im Vakuum von eventuell

Tabelle 1

Nr.	$\chi_R$	$\chi_D$	$\delta$	$n$	$k$	$1-p$	$D'/s$	$\chi$	$\chi'$	$\Delta$	$D$
1	18° 27'	53° 56'	148° 41'	2,92	2,11	0,145	5,5	15° 46'	48° 39'	+72° 6'	6,1
2	24° 45'	56° 39'	158° 5'	2,32	3,06	0,163	7,0	21° 35'	57° 31'	-24° 38'	7,1
3	28° 13'	54° 18'	169° 5'	0,873	3,30	0,177	8,5	28° 4'	37° 16'	-59° 28'	9,0
4	28° 30'	55° 52'	165° 17'	1,23	3,26	0,188	10,0	26° 2'	45° 2'	-46° 37'	9,6
5	29° 20'	55° 59'	171° 37'	0,732	3,47	0,194	10,8	31° 37'	39° 23'	-45° 33'	11,4
6	30° 25'	56° 52'	175° 51'	0,376	3,55	0,212	13,5	32° 13'	41° 9'	-40° 0'	12,8
7	33° 14'	59° 13'	175° 45'	0,358	3,47	0,211	13,5	35° 24'	41° 8'	-38° 18'	14,5
8	29° 6'	55° 6'	171° 10'	0,712	3,35	0,217	14,3	29° 12'	40° 49'	-36° 12'	14,7
9	35° 59'	62° 55'	174° 14'	0,537	3,67	0,234	17,3	36° 36'	43° 35'	-31° 18'	16,1
10	37° 17'	63° 17'	173° 42'	0,553	3,50	0,256	21,0	38° 21'	43° 51'	-31° 6'	18,7
11	38° 26'	63° 31'	174° 14'	0,450	3,36	0,253	20,3	39° 8'	45° 0'	-29° 30'	21,4
12	41° 39'	66° 33'	175° 42'	0,368	3,52	0,291	48	—	—	—	—

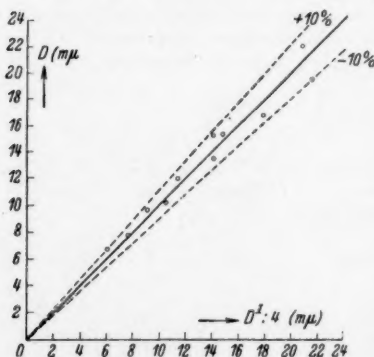


Fig. 7. Vergleich der Dickenbestimmung an Silber- und Jodsilberschichten

haften der Flüssigkeit befreit, ein Streifen Silber entfernt, das Silber in Jodsilber umgewandelt und die Dicke mittels Newtonscher Ringe gemessen. Als Brechungsindex für Jodsilber wurde  $n = 2,15$  benutzt, was für diese Dicken ja zulässig ist, wie Meßreihe II zeigt.

Schicht Nr. 12 war für die Dickenbestimmung nach der Reflexionsmethode für unsere Näherungsformel schon zu dick, sie sollte auch vor allem den Anschluß nach massiven Schichten hin bilden. In Tab. 1 sind die Meßwerte für die Bestimmung der optischen Konstanten  $\chi_R$ ,  $\chi_D$ ,  $\delta$ , die optischen Konstanten  $n$

1) Landolt-Börnstein 1935.

und  $k$ , die Dicken der Schichten nach der Methode der Newtonschen Ringe  $D^I$ , ferner die Meßwerte für die Reflexionsmethode und die Dicken der Silberschichten in zweiter Näherung angegeben.

In Fig. 7 ist  $D$  als Funktion von  $D^{I/4}$  aufgetragen. Außerdem ist die „ideale Kurve“, d. h. die Gerade, die entstehen würde, wenn beide Messungen übereinstimmen:  $D = \frac{D^I}{4}$  und die Kurven für

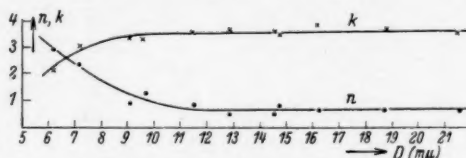


Fig. 8. Die optischen Konstanten des Silbers in Abhängigkeit von der Schichtdicke

eine Fehlergrenze von 10% eingetragen. Die optischen Konstanten des Silbers sind in Fig. 8 in Abhängigkeit von der Dicke aufgetragen.

#### Meßreihe II

Weiterhin wurden 28 Jodsilberschichten hergestellt, die optischen Konstanten, die Dicke nach der Reflexionsmethode und ferner noch die Dicke nach der Methode der Newtonschen Ringe gemessen. Bei Schicht 21—28 wurden alle Messungen an derselben Schicht vorgenommen. Der Brechungsindex, der bei diesen Dicken noch konstant ist, wurde nur für zwei Schichten gemessen. Als Brechungsindex wurde dann bei der Rechnung 2,15 benutzt. Bei Schicht 1—20 wurden je 2 Schichten parallel hergestellt. Die eine diente zur Dickenmessung nach der Reflexionsmethode und zur Bestimmung von  $n$ ; an der zweiten wurde die Dicke nach der Methode der Newtonschen Ringe gemessen.

In Tab. 2a sind die Meßwerte für die Bestimmung des Brechungsindex und für die Methode der Newtonschen Ringe eingetragen.

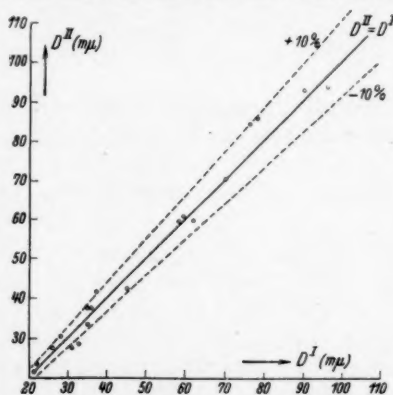


Fig. 9. Vergleich der Dickenbestimmung an Jodsilberschichten nach der Methode der Newtonschen Ringe ( $D^I$ ) und nach der Reflexionsmethode ( $D^{II}$ )

Tabelle 2a

Nr.	$\chi_R$	$\chi_D$	$\delta$	$n$	$1-p$	$D^1$
1	20° 27'	44° 55'	2° 5'	1,66	—	—
2	29° 40'	44° 47'	6° 6'	1,66	—	—
3	11° 12'	45° 10'	3° 15'	1,96	—	—
4	9° 5'	45° 19'	-0° 30'	2,05	—	—
5	7° 36'	45° 48'	16° 45'	2,14	—	—
6	10° 5'	45° 35'	12° 5'	2,02	—	—
7	8° 11'	45° 51'	9° 20'	2,11	—	—
8	9° 8'	45° 19'	10° 0'	2,06	—	—
9	10° 23'	45° 43'	10° 10'	2,01	—	—
10	7° 24'	46° 10'	10° 50'	2,16	0,144	21
11	7° 14'	46° 39'	-0° 55'	2,16	0,147	22
12	7° 33'	47° 7'	4° 45'	2,15	0,158	26
13	8° 47'	46° 44'	8° 10'	2,09	0,171	31
14	7° 43'	47° 35'	7° 35'	2,15	0,175	33
15	7° 21'	47° 46'	-2° 55'	2,17	0,163	28
16	7° 35'	48° 41'	8° 15'	2,17	0,178	35
17	7° 38'	48° 31'	4° 50'	2,16	0,179	35
18	7° 45'	48° 53'	1° 5'	2,16	0,180	36
19	8° 27'	48° 27'	-0° 3'	2,12	0,182	37
20	9° 26'	48° 39'	7° 25'	2,09	0,198	45
21	—	—	—	—	0,218	58
22	—	—	—	—	0,224	62
23	8° 26'	50° 31'	-5° 15'	2,15	0,219	59
24	—	—	—	—	0,236	70
25	8° 37'	50° 22'	-5° 16'	2,14	0,245	76
26	—	—	—	—	0,247	78
27	—	—	—	—	0,265	90
28	—	—	—	—	0,275	96

Unterhalb 20  $m\mu$ , d. h.  $\lambda:30$  wurde die Methode der Newtonschen Ringe zu ungenau.

In Tab. 2b sind die Werte für die Reflexionsmethode eingetragen. In der letzten Kolonne ist zum Vergleich  $D^1$  die Dicke

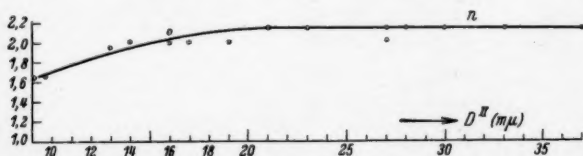


Fig. 10. Der Brechungsindex des Jodsilbers in Abhängigkeit der Schichtdicke

der Schicht, nach der Methode der Newtonschen Ringe gemessen, eingetragen.

In Fig. 9 ist  $D''$  als Funktion von  $D^1$  eingetragen. Außerdem ist wieder die ideale Kurve:  $D'' = D^1$  und die Geraden für eine Fehlergrenze von 10% eingezeichnet.

Tabelle 2b

Nr.	$\alpha$	$\alpha'$	$\Delta$	$q$	$D''$	$D'$
1	2° 43'	3° 29'	157° 40'	0,920	9,0	—
2	0° 34'	1° 5'	155° 54'	0,890	9,7	—
3	4° 31'	5° 53'	125° 30'	0,905	12,8	—
4	6° 46'	7° 51'	114° 35'	1,02	13,8	—
5	9° 42'	11° 31'	101° 0'	0,990	15,5	—
6	5° 10'	5° 53'	108° 15'	1,04	16,1	—
7	9° 20'	12° 1'	100° 45'	0,911	16,2	—
8	8° 30'	9° 20'	109° 55'	1,06	16,8	—
9	6° 41'	8° 3'	100° 15'	0,978	18,6	—
10	11° 57'	14° 13'	80° 20'	0,986	20,8	21
11	14° 15'	15° 13'	73° 15'	1,10	23,2	22
12	13° 6'	15° 24'	64° 55'	0,997	26,6	26
13	10° 38'	12° 43'	69° 25'	0,982	26,8	31
14	13° 17'	16° 24'	60° 35'	0,947	28,3	33
15	13° 45'	16° 44'	56° 15'	0,961	29,5	28
16	15° 19'	18° 2'	49° 5'	0,993	32,9	35
17	15° 30'	18° 49'	41° 15'	0,960	37,1	35
18	15° 49'	18° 46'	41° 30'	0,984	37,4	36
19	15° 7'	17° 47'	37° 55'	0,994	40,8	37
20	13° 45'	16° 53'	39° 0'	0,952	41,5	45
21	12° 51'	14° 56'	11° 53'	1,01	58,8	58
22	14° 1'	15° 51'	11° 25'	1,04	59,2	62
23	13° 27'	15° 45'	10° 53'	1,00	59,6	59
24	15° 20'	18° 18'	— 1° 11'	0,978	70,0	70
25	16° 13'	19° 49'	— 18° 4'	0,953	84,2	76
26	15° 54'	19° 9'	— 18° 22'	0,968	84,5	78
27	16° 18'	19° 41'	— 25° 53'	0,965	91,5	90
28	15° 32'	19° 36'	— 27° 42'	0,921	93,0	96

Fig. 10 stellt die Abhängigkeit des Brechungsindex des Jodsilbers von der Dicke der Schicht, die nach der Reflexionsmethode gemessen wurde, dar.

#### Meßreihe III

Es wurden 23 Paare von Schichten in der zweiten Aufdampfungsapparatur hergestellt und nochmals ein Vergleich der Dickenbestimmungen durchgeführt, und zwar vor allem für besonders dünne Schichten. Zunächst wurde  $n$ ,  $k$  und  $D$  für die Silberschichten bestimmt, dann die Schicht in Jodsilber umgewandelt und die Dicke  $D'$  nach der Methode der Newtonschen Ringe bestimmt. Die zweite gleichzeitig hergestellte Schicht wurde sofort in Jodsilber umgewandelt und ihre Dicke  $D''$  nach der Reflexionsmethode bestimmt.

Tab. 3a enthält die Werte für die Bestimmung der optischen Konstanten der Silberschichten. Ferner sind die Meßwerte für die Dickenbestimmung der Silberschicht nach der Reflexionsmethode und die Dicken in zweiter Näherung angeführt.

Tabelle 3a

Nr.	$\lambda_R$	$\lambda_D$	$\delta$	$n$	$k$	$\lambda$	$\lambda'$	$A$	$D$
1	33° 7'	59° 50'	176° 5'	0,347	3,60	36° 8'	43° 34'	- 36° 26'	14,1
2	30° 35'	58° 22'	174° 57'	0,528	3,79	33° 8'	43° 26'	- 39° 29'	11,2
3	29° 10'	56° 3'	172° 46'	0,658	3,56	33° 41'	41° 1'	- 44° 59'	11,1
4	29° 38'	57° 10'	173° 50'	0,611	3,69	30° 56'	43° 16'	- 45° 2'	10,4
5	29° 55'	56° 22'	178° 44'	0,273	3,60	32° 13'	39° 47'	- 47° 17'	10,4
6	28° 57'	56° 4'	175° 14'	0,453	3,64	32° 37'	40° 55'	- 46° 3'	10,3
7	29° 51'	56° 45'	175° 4'	0,461	3,62	32° 13'	41° 15'	- 46° 29'	10,2
8	29° 36'	56° 49'	171° 11'	0,810	3,54	31° 1'	42° 58'	- 45° 42'	10,2
9	28° 48'	55° 54'	176° 50'	0,310	3,71	31° 5'	41° 6'	- 47° 40'	9,5
10	28° 37'	55° 23'	176° 31'	0,359	3,66	29° 19'	41° 34'	- 50° 55'	8,9
11	27° 37'	54° 51'	170° 11'	0,918	3,53	29° 38'	42° 31'	- 51° 29'	8,8
12	27° 34'	55° 39'	173° 42'	0,692	3,84	31° 33	40° 16'	- 47° 43'	8,8
13	27° 48'	55° 29'	167° 56'	1,13	3,47	26° 37'	46° 27'	- 50° 0'	8,4
14	27° 39'	56° 2'	172° 35'	0,833	3,84	29° 49'	41° 41'	- 48° 28'	8,1
15	26° 20'	56° 16'	165° 35'	1,67	3,62	26° 19'	49° 7'	- 40° 52'	7,6
16	26° 8'	53° 34'	168° 19'	1,11	3,50	25° 42'	43° 55'	- 56° 33'	7,4
17	25° 43'	54° 40'	164° 38'	1,58	3,44	25° 4'	48° 5'	- 50° 29'	7,3
18	24° 26'	55° 18'	157° 35'	2,14	3,00	21° 27'	61° 13'	- 25° 14'	7,2
19	25° 43'	54° 42'	163° 38'	1,61	3,36	22° 13'	56° 26'	- 43° 58'	7,2
20	17° 31'	50° 33'	140° 34'	2,53	1,89	14° 27'	52° 28'	+107° 34'	5,8
21	19° 13'	50° 9'	138° 13'	2,26	1,91	11° 5'	34° 58'	+125° 10'	5,9
22	14° 29'	49° 52'	135° 10'	2,70	1,50	12° 6'	29° 45'	+112° 16'	5,6
23	9° 53'	48° 32'	132° 56'	2,98	0,99	8° 55'	16° 37'	+127° 3'	4,2

Tabelle 3b

Nr.	$\lambda$	$\lambda'$	$q$	$A$	$D^{\text{II}}$	$1 - p$	$D^{\text{I}}$
1	14° 42'	18° 14'	0,937	13° 5'	58	0,222	60
2	14° 52'	16° 40'	1,04	22° 32'	50	0,200	47
3	15° 33'	18° 23'	0,990	22° 41'	50	0,199	46
4	13° 35'	15° 41'	1,02	33° 35'	43	0,188	40
5	15° 25'	18° 28'	0,972	36° 9'	41	0,196	44
6	15° 42'	18° 4'	1,02	36° 18'	41	0,194	43
7	13° 27'	16° 37'	0,948	34° 40'	42	0,193	43
8	13° 28'	16° 11'	0,972	31° 32'	44	0,190	41
9	13° 38'	17° 12'	1,01	42° 14'	37	0,185	38
10	15° 13'	18° 34'	0,955	42° 2'	38	0,184	38
11	13° 21'	17° 18'	1,02	46° 48'	35	0,178	35
12	15° 4'	18° 20'	0,955	43° 56'	36	0,176	34
13	14° 37'	18° 7'	0,937	46° 29'	35	0,172	32
14	12° 25'	15° 37'	0,930	48° 13'	34	0,174	33
15	12° 41'	15° 47'	0,940	54° 19'	31	0,172	32
16	12° 21'	15° 39'	0,922	54° 7'	31	0,172	32
17	11° 41'	14° 39'	0,931	55° 14'	31	—	—
18	11° 32'	14° 26'	0,936	56° 7'	30	0,176	30
19	11° 14'	14° 8'	0,931	57° 55'	30	0,160	27
20	12° 17'	13° 31'	1,07	70° 18'	25	0,150	23
21	11° 42'	13° 11'	1,04	74° 42'	23	0,139	20
22	—	—	—	—	—	0,132	19
23	—	—	—	—	—	0,128	17



Tab. 3 b enthält die Werte für die Dickenbestimmung der Jodsilberschichten nach der Reflexionsmethode und außerdem nach der Methode der Newtonschen Ringe. Der Brechungsindex der Jodsilberschichten wurde nicht mehr besonders bestimmt, da er in diesem Bereich noch konstant ist, wie sich aus Meßreihe II ergibt. Die beiden letzten Jodsilberschichten zeigten eine milchige Trübung und waren deshalb für die Messung unbrauchbar. Bei Schicht Nr. 17 war die Silberschicht beschädigt worden, deshalb konnte eine Dickenbestimmung mittels Newtonscher Ringe nicht mehr durchgeführt werden.

In Fig. 11 sind die optischen Konstanten des Silbers in Abhängigkeit von der Dicke, die nach der Reflexionsmethode gemessen wurde, dargestellt. Da in dieser Meßreihe vor allem der Dickenbereich erfaßt wurde, in dem sich die optischen Konstanten des

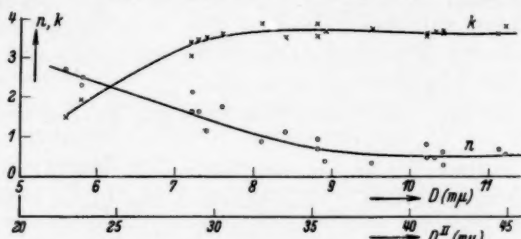


Fig. 11. Die optischen Konstanten des Silbers in Abhängigkeit von der Schichtdicke

Silbers stark ändern, ist in dieser Figur die Abszisse (die Dicke) gegenüber Fig. 8 in doppeltem Maßstab aufgetragen. Der Vergleich der Dickenmessungen zeigt die gleiche regellose Streuung wie bei Meßreihe I und II.

#### Beispiel einer Dickenbestimmung. Genauigkeit der Messungen

Die Dickenbestimmung ergibt sich wie folgt (Meßreihe III, 19): Für die Bestimmung der optischen Konstanten ergaben sich bei einem Einfallswinkel von  $60^\circ$  für Azimut und Phase des reflektierten und durchgegangenen Lichtes folgende Mittelwerte aus 10 Ablesungen mit den dazugehörigen mittleren Fehlern:

$$\chi_R = 25^\circ 43' \pm 8'; \quad \chi_D = 54^\circ 42' \pm 7'; \quad \delta = 163^\circ 38' \pm 17',$$

daraus folgt [Formel (14) und (14a)]:

$$Q = -0,436 \pm 0,007; \quad \alpha = -0,103 \pm 0,007; \quad \beta = 0,128 \pm 0,011.$$

Die optischen Konstanten, gerechnet gegen die Unterlagen, sind dann:

$$n' = 1,06; \quad k' = 2,22.$$

Es ergibt sich nach dem Gauss'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz für die optischen Konstanten:

$$n' = 1,06 \pm 0,034; \quad k' = 2,22 \pm 0,084$$

und

$$n = 1,61: \text{Genauigkeit } 3\%; \quad k = 3,36: \text{Genauigkeit } 4\%.$$

Als Mittelwerte für die Dickenbestimmung nach der Reflexionsmethode ergaben sich:

$$\chi = 22^\circ 13' \pm 5'; \quad \chi' = 56^\circ 26' \pm 6'; \quad \Delta = -43^\circ 58' \pm 21',$$

und daraus:

$$\rho = 0,320 \pm 0,005; \quad \sin \Delta = -0,694 \pm 0,004; \\ \cos \Delta = 0,720 \pm 0,004.$$

Setzen wir diese Werte in die Formel (13) ein, so erhalten wir als erste Näherung:  $D_1 = 7,2 \text{ } \mu\mu$ . Genauigkeit  $9\%$ . Die Korrektur für die zweite Näherung liegt unter  $1\%$ . Die geringe Genauigkeit ist im wesentlichen bedingt dadurch, daß die optischen Konstanten nicht genauer bestimmt werden konnten.

Für die angeführten drei Meßreihen gilt im Durchschnitt folgendes:

Der mittlere Fehler bei der Bestimmung der Azimute  $\chi$ ,  $\chi'$ ,  $\chi_R$ ,  $\chi_D$  betrug etwa  $6-7'$ . Die Phasenverzögerungen  $\delta$ ,  $\delta'$ ,  $\delta_R$ ,  $\delta_D$  wurden auf etwa  $10'$ , d. h.  $\delta = \delta_R - \delta_D$  und  $\Delta = \delta - \delta'$  auf etwa  $20'$  genau bestimmt. Damit ergab sich für die optischen Konstanten des Silbers eine Genauigkeit von  $4-5\%$ , für den Brechungsindex des Jodsilbers  $1,5-2\%$ . Für die Dickenbestimmungen nach der Reflexionsmethode ergab sich für Silberschichten ein mittlerer Fehler von  $10\%$ , für Jodsilberschichten  $4-5\%$ . Zu bemerken ist, daß Abweichungen von der in der Theorie geforderten Beziehung  $\rho = 1$  für Jodsilber bis zu  $10\%$  vorkommen und außerhalb der Fehlergrenze, die maximal  $2\%$  beträgt, liegen. Sie beruhen wohl darauf, daß die in der Theorie gemachten Voraussetzungen auf diese dünnen Schichten nicht exakt zutreffen.

Die Methode der Newtonschen Ringe erlaubte es, die Dicke mit einer Genauigkeit von  $8-10\%$  zu bestimmen; denn mit der vorhandenen Apparatur ließ sich  $p$  bis auf einen mittleren Fehler von  $0,008$  bestimmen, daraus ergibt sich nach Fig. 6 obige Genauigkeit. Als Beispiel folgt die Bestimmung von  $D^1$  (Meßreihe III, 19):

$$p \cdot 10^3: \quad 788 \quad 863 \quad 830 \quad 817 \quad 832 \quad 822 \quad 872 \quad 822 \quad 887 \quad 862 \\ |p_m - p| \cdot 10^3: \quad 52 \quad 23 \quad 10 \quad 23 \quad 8 \quad 18 \quad 32 \quad 18 \quad 47 \quad 22.$$

Als Mittelwert ergibt sich  $p_m = 0,840 \pm 0,009$  und  $1 - p = 0,160 \pm 0,009$ . Daraus folgt aus Fig. 6:  $D^1 = 27 \text{ } \mu\mu$  mit einer Ge-

naugigkeit von etwa 11%. Es macht sich hier schon bemerkbar, daß die Genauigkeit der Dickenbestimmung nach der Methode der Newtonschen Ringe bei dünnen Schichten sehr stark abnimmt.

#### Diskussion der Meßresultate

Die Kurven für den Vergleich der Dickenmessungen zeigen, daß die Reflexionsmethode innerhalb der angegebenen Genauigkeit anwendbar ist, und zwar bei Jodsilber jedenfalls auf einen Bereich von 10–100  $m\mu$  bei Silber von 5–25  $m\mu$ . Die Begrenzung nach unten ist wesentlich bedingt durch die Genauigkeit bei der Bestimmung des optischen Konstanten.

Die Abweichungen der optischen Konstanten des Silbers von den eingezeichneten Ausgleichskurven liegt jedenfalls außerhalb der Meßgenauigkeit und ist darauf zurückzuführen, daß jeder Punkt einer einzeln hergestellten Schicht entspricht und daher die Herstellungsbedingungen nicht genau die gleichen waren. Die Messungen liegen eben in dem Gebiet, in dem man noch nicht von einer homogenen Schicht gleicher Struktur wie beim massiven Metall sprechen kann, sondern wo der Übergang vom „kolloidalen“ Zustand in den normalen kristallinen Zustand stattfindet, wie durch Elektroneninterferenzen gezeigt ist<sup>1)</sup>.

Messung III–18 fällt besonders stark heraus und ist wohl auf eine Verunreinigung der untersuchten Schicht zurückzuführen, da  $n$  zu groß und  $k$  zu klein ist.

Was den Verlauf der Kurven für die optischen Konstanten anbetrifft, so zeigt sich kein Unterschied zwischen den beiden Herstellungsmethoden für die Silberschichten. Qualitativ stimmt der Verlauf mit dem anderer Messungen, vor allem von Murmann<sup>2)</sup>, überein. Allerdings tritt in dieser Arbeit die starke Änderung mit der Dicke erst bei kleineren Dicken auf, was dem Verlauf der Kurven bei Pogany<sup>3)</sup> entspricht, der übrigens  $n$  und  $k$  ebenfalls nach derselben Methode, die in dieser Arbeit angewandt wurde, bestimmte, während Murmann von Intensitätsmessungen ausging. Eine Erklärung des abweichenden Verlaufes der Kurven bei Fritze<sup>4)</sup> hat Murmann gegeben.

Ein Zusammenhang zwischen der Abweichung der optischen Konstanten des Silbers von den Werten für massives Metall und der Änderung des Brechungsindex bei Jodsilber hat sich nicht

1) F. Kirchner, *Ztschr. f. Phys.* **76**. S. 576. 1932.

2) H. Murmann, *a. a. O.*

3) B. Pogany, *Phys. Ztschr.* **15**. S. 688. 1914.

4) H. Fritze, *Ann. d. Phys.* **47**. S. 763. 1915.

ergeben. Bei Silber findet die Änderung erst bei einer Schichtdicke von 7—8  $m\mu$  statt, während der Brechungsindex der Jodsilberschichten sich bis 16  $m\mu$  Schichtdicke noch normal verhält.

#### Zusammenfassung

Es wird eine neue Methode angegeben, die Dicke dünner, durchsichtiger und absorbierender Schichten auf Grund von Polarisationsmessungen direkt zu bestimmen. Es gelingt, die Dicke explizit als Funktion der gemessenen Größen hinzuschreiben. Diese Reflexionsmethode wird an einer größeren Anzahl von Silber- und Jodsilberschichten mit der Methode der Newtonschen Ringe verglichen. Es zeigt sich besonders bei dünneren Schichten eine größere Genauigkeit gegenüber der Vergleichsmethode.

Ferner wurden die optischen Konstanten des Silbers gemessen. Dabei zeigte sich kein Unterschied zwischen zwei verschiedenen Herstellungsmethoden für die Schichten. Die Abhängigkeit der optischen Konstanten von der Dicke stimmte qualitativ mit früheren Messungen überein. Quantitativ jedoch machte sich die starke Abhängigkeit von der Dicke erst bei dünneren Schichten bemerkbar.

Es stellte sich heraus, daß der Brechungsindex des Jodsilbers von einer Schichtdicke von 15  $m\mu$  an abnimmt. Der quantitative Verlauf der Abhängigkeit von der Dicke wurde bestimmt.

Ich möchte nicht versäumen, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Försterling zu danken für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein freundliches Interesse, das er dem Verlauf der Arbeit entgegenbrachte.

Weiter möchte ich meinen Dank aussprechen dafür, daß mir Mittel aus der J. Hamspohnstiftung zur Verfügung gestellt wurden.

Köln, Institut für theoretische Physik der Universität.

(Eingegangen 20. Oktober 1936)

## Über die Wärmeleitung in verdünnten Gasen

Von Ernst Fredlund

Durch Vergleich zwischen den Formeln von Knudsen und Smoluchowski für die Wärmeleitung in verdünnten Gasen wird ein Ausdruck für den Temperaturstufungskoeffizienten bei mehratomigen Gasen erhalten.

Für die molekulare Wärmeleitung in einem verdünnten Gas hat Knudsen<sup>1)</sup> einen Ausdruck angegeben, der mit seinen Bezeichnungen lautet

$$(1) \quad \varepsilon = \frac{Q}{dT \cdot p} = \frac{1}{4J} \cdot \sqrt{\frac{2R}{\pi}} \cdot \frac{\frac{C_p}{C_v} + 1}{\frac{C_p}{C_v} - 1} \cdot \frac{1}{\sqrt{MT}}.$$

Diese Formel gilt für die Wärmeleitung in einem Gefäß solcher Maße, daß die freie Weglänge der Gasmoleküle wesentlich größer ist als die Wegstrecke, welche die Moleküle im Mittel zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstößen mit den Gefäßwänden zurücklegen. Bei Betrachtung der Wärmeleitung zwischen zwei parallelen ebenen Platten im Abstand  $l$  voneinander gilt somit Formel (1) dann, wenn  $l$  wesentlich größer als  $2l$  ist.

Damit der Ausdruck (1) den richtigen Wert der Wärmeleitung gibt, ist jedoch noch erforderlich, daß die Oberflächen der Platten rauh sind, d. h. daß auf die Oberfläche einfallende Moleküle diese mit einer der Temperatur der Oberfläche entsprechenden Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung verlassen. In der Regel findet jedoch kein derartiger vollständiger Temperaturausgleich statt, sondern es besteht laut Knudsen folgender Zusammenhang zwischen den Temperaturen der einfallenden Moleküle  $T_1$ , der zurückkehrenden Moleküle  $T_2$  und der Temperatur  $T$  der Oberfläche

$$(2) \quad T_1 - T_2 = a(T_1 - T),$$

wo  $a$  der Akkommodationskoeffizient ist, der den Grad des Wärmeaustausches in Bruchteilen vollständigen Austausches angibt.

Eine andere Betrachtungsweise der Wechselwirkung zwischen den Gasmolekülen und der festen Wand stammt von Maxwell<sup>2)</sup>.

1) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 34. S. 593. 1911.

2) J. C. Maxwell, „Scientific Papers“. Cambridge 1890. Bd. II. S. 704.

Er nimmt an, daß der Bruchteil  $f$  der Oberfläche alle einfallenden Moleküle absorbiert und sie dann mit einer der Oberflächentemperatur entsprechenden Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung emittiert, während der Bruchteil  $1 - f$  der Oberfläche vollständig spiegelnd wirkt. Die Maxwell'sche Annahme läßt sich also einfach zusammenfassen

$$(3) \quad \begin{cases} \text{Oberflächenbruchteil } f \text{ absorbierend,} \\ \text{Oberflächenbruchteil } 1 - f \text{ reflektierend.} \end{cases}$$

Für die molekulare Wärmeübertragung zwischen zwei parallelen Platten mit gleichem Akkommodationskoeffizienten  $a$  gilt, wie Knudsen<sup>1)</sup> gezeigt hat,

$$(4) \quad \frac{Q}{\Delta T \cdot p} = \epsilon_{11} = \frac{a}{2 - a} \cdot \epsilon.$$

Die Wärmeleitung bei höheren Drucken, wo der Plattenabstand im Verhältnis zur freien Weglänge nicht mehr klein ist, wurde von Smoluchowski<sup>2)</sup> theoretisch und experimentell untersucht. Er zeigte, daß in diesem Falle an der Wand ein Temperatursprung  $\Delta \Theta$  besteht, der sich ausdrücken läßt durch

$$(5) \quad \Delta \Theta = \gamma \cdot \frac{\partial \Theta}{\partial n},$$

wo  $n$  die Normale der Fläche und  $\gamma$  der Temperatursprungskoeffizient ist. Ausgehend von der Annahme (3) über die Wechselwirkung zwischen Gas und Wand erhält man bei ebener Wand und linearem Temperaturgefälle für  $\gamma$  bei einem einatomigen Gas

$$(6) \quad \gamma = \frac{15}{4\pi} \cdot \frac{2 - f}{f} \cdot \lambda,$$

wo  $\lambda$  die nach Meyer definierte freie Weglänge ist. Bei Anwendung von (4) und (5) auf die Wärmeübertragung zwischen parallelen ebenen Wänden findet man ( $\kappa$  Wärmeleitungskoeffizient,  $l$  Wändeabstand)

$$(7) \quad \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\kappa}{l + 2\gamma}.$$

Aus den Voraussetzungen der Formel von Smoluchowski ergibt sich<sup>3)</sup>, daß sie auch bei niedrigen Drucken sowie bei Einführung der Annahme (2) von Knudsen über die Wechselwirkung zwischen Gas und Wandung ihre Gültigkeit behalten soll. Wenn wir den Zusammenhang (6) für ein beliebiges Gas in der Form

$$(6') \quad \gamma = \beta \cdot \lambda$$

1) M. Knudsen, a. a. O.

2) M. von Smoluchowski, Sitzb. Akad. Wiss. Wien 105. S. 5. 1899.

3) M. von Smoluchowski, Ann. d. Phys. 35. S. 990. 1911.

schreiben, soll somit der Grenzwert der Beziehung (7) bei niedrigen Drucken mit dem von Knudsen angegebenen Ausdruck (4) übereinstimmen.

Wir erhalten derart

$$\frac{a}{2-a} \cdot \varepsilon \cdot p = \frac{\alpha}{2\beta\lambda}.$$

Wenn wir hier  $\lambda$  nach Meyer ( $\mu$  Friktionskoeffizient)

$$\lambda = \frac{\mu \cdot \pi \cdot \sqrt{2\pi}}{4\sqrt{p}\varrho} = \frac{\mu \cdot \pi \cdot \sqrt{2\pi RT}}{4p\sqrt{M}}$$

und  $\alpha$  nach Eucken

$$\alpha = K \cdot C_v \cdot \mu$$

einführen und

$$C_v = \frac{R}{JM} \cdot \frac{3+n}{2}$$

setzen, erhalten wir für  $\beta$  den Ausdruck

$$(8) \quad \beta = \frac{2-a}{a} \cdot \frac{\frac{C_p}{C_v} - 1}{\frac{C_p}{C_v} + 1} \cdot \frac{2K(3+n)}{\pi}.$$

Bei einem einatomigen Gas ist laut Enskog<sup>1)</sup>  $K = 2,5$ .  
Ferner ist  $\frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$  und  $n = 0$ , woraus folgt

$$\beta = \frac{15}{4\pi} \cdot \frac{2-a}{a},$$

was mit dem Werte von Smoluchowski vollständig übereinstimmt. Wenn wir als Beispiel eines zweiatomigen Gases Wasserstoff bei Raumtemperatur wählen, wo  $\frac{C_p}{C_v} = 1,407$ ,  $K = 1,965$  und  $n = 2$  ist, finden wir

$$\beta = \frac{20 \cdot 15}{6\pi} \cdot \frac{2-a}{a},$$

während Baule<sup>2)</sup> für ein zweiatomiges Gas angibt

$$\beta = \frac{15}{(4+n) \cdot \pi} \cdot \frac{2-a}{a} = \frac{15}{6\pi} \cdot \frac{2-a}{a}.$$

Über die Wärmeübertragung zwischen parallelen Wänden liegen verhältnismäßig wenige Untersuchungen vor. Wir wenden uns daher dem experimentell besser zugänglichen und daher wichtigeren Falle der Wärmeübertragung zwischen konzentrischen Zylindern zu und beschränken uns dabei auf den Sonderfall, daß der Durchmesser  $2r$

1) D. Enskog, Diss. Uppsala 1917.

2) B. Baule, Ann. d. Phys. 44. S. 145. 1914.



des inneren Zylinders wesentlich kleiner als der Durchmesser  $2R$  des äußeren Zylinders ist. Von der Knudsen'schen Formel (2) ausgehend haben sowohl Knudsen<sup>1)</sup> als auch Smoluchowski<sup>2)</sup> einen Ausdruck für die Wärmeabgabe des inneren Zylinders abgeleitet. Ihre beiden Ausdrücke sind verschieden, was dadurch bedingt ist, daß sie sich der Beziehung (2) in verschiedener Weise bedienen. Smoluchowski wendet die Beziehung (2) auf den ganzen Molekülschwarm an, der die Oberfläche verläßt, Knudsen hingegen teilt den Molekülschwarm in verschiedene Gruppen ein, die je durch die Anzahl stattgefundenen Zusammenstöße mit den betreffenden Zylinderflächen charakterisiert sind, und wendet dann die Beziehung (2) auf diese einzelnen Gruppen an. Bedeutungsvoll ist jedoch der Umstand, daß beide Formeln bei neben  $R$  verschwindend kleinem  $r$  in die wichtige Knudsen'sche Formel

$$(9) \quad \varepsilon_{1\infty} = \varepsilon \cdot a$$

übergehen, welche besagt, daß die Wärmeabgabe in diesem Falle vom Durchmesser des inneren Zylinders (Drahtes) unabhängig ist.

Die Wärmeleitung bei hohem Druck kann offenbar mit Hilfe der gewöhnlichen Formel für die Wärmeleitung zwischen konzentrischen Zylinderflächen dargestellt werden, wenn man die Grenzbedingungen berücksichtigt, welche durch den Temperatursprung an den Zylinderflächen bedingt sind. Man erhält somit einfach<sup>3)</sup>

$$(10) \quad \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\pi}{r \left( \log \frac{R}{r} + \gamma_R \cdot \frac{1}{R} + \gamma_r \cdot \frac{1}{r} \right)}.$$

Hier ist darauf hinzuweisen, daß Smoluchowski's Formel für den Temperatursprungskoeffizienten (6) nur bei ebenen Platten und linearem Temperaturgefälle strenge Gültigkeit besitzt. Unter anderen Bedingungen wird die räumliche Geschwindigkeitsverteilung modifiziert und die Formel verliert ihre strenge Gültigkeit. Es ist also von vornherein zu erwarten, daß  $\gamma_R$  und  $\gamma_r$  nicht mit Hilfe von Formel (6) dargestellt werden können. Es wäre selbstverständlich von Interesse, einen Ausdruck des Temperatursprungskoeffizienten für den vorliegenden Fall streng abzuleiten. Das schon oben angewandte Verfahren dürfte aber bedeutend rascher zu einem brauchbaren Ergebnis führen.

1) M. Knudsen, Ann. d. Phys. **34**. S. 613. 1911. Formel (11).

2) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **35**. S. 994. 1911. Formel (14).

3) Vgl. z. B. M. v. Smoluchowski, Sitzb. Akad. Wiss. Wien **108**. S. 5. 1899.

Wenn  $R$  wesentlich größer als  $r$  ist, vereinfacht sich (10) zu

$$(10') \quad \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\kappa}{r \log \frac{R}{r} + \beta \lambda}.$$

Im Grenzfalle hoher Verdünnung des Gases soll diese Formel mit der von Knudsen angegebenen übereinstimmen. Wir erhalten derart

$$\alpha \varepsilon p = \frac{\kappa}{\beta \lambda},$$

woraus sich ergibt

$$(11) \quad \beta = \frac{2}{\alpha} \cdot \frac{\frac{c_p}{c_v} - 1}{\frac{c_p}{c_v} + 1} \cdot \frac{2k(3+n)}{\pi}.$$

Für ein einatomiges Gas ergibt sich

$$\beta = \frac{2}{\alpha} \cdot \frac{15}{4\pi},$$

während man mit Smoluchowskis Formel für ebene Platten

$$\beta = \frac{2-a}{a} \cdot \frac{15}{4\pi}$$

erhält. Die beiden Formeln (8) und (11) unterscheiden sich somit durch den Faktor  $\frac{2-a}{a}$  bzw.  $\frac{2}{a}$ .

In der schon oben angeführten Arbeit hat Knudsen<sup>1)</sup> die Versuchsergebnisse über die Wärmeabgabe eines in einem Glaszylinder ( $R = 0,535$  cm) axial gespannten zylindrischen Drahtes ( $r = 0,000220$  cm) angeführt. In Tab. 1 sind die experimentellen Werte laut Knudsen mit den nach Formel (10') berechneten Werten von  $Q/\Delta T$  zusammengestellt; die Konstanten  $\kappa$  und  $\beta$  wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Wie aus Tab. 1 ersichtlich, besteht gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten und Formel (10') kann somit als guter Ausdruck des experimentellen Materials betrachtet werden.

Die Formel (10') gestattet noch eine weitere interessante Folgerung. Zur Erfüllung der Knudsenschen Beziehung (9) ist erforderlich, daß

$$\lambda \gg \frac{r}{\beta} \cdot \log \frac{R}{r}.$$

Der Gültigkeitsbereich der Knudsenschen Formel ist somit durch  $r$ ,  $R$  und  $\alpha$  bestimmt.

1) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 34. S. 636. 1911.

Tabelle 1

In der Tabelle ist  $p$  in  $\text{dyn/cm}^2$  und  $Q$  in  $\text{grcal/cm}^2 \text{ Sek.}$  angegeben

$p$	$\frac{Q}{\Delta T} \cdot 10^6$	$\frac{Q}{\Delta T} \cdot 10^6$	$p$	$\frac{Q}{\Delta T} \cdot 10^6$	$\frac{Q}{\Delta T} \cdot 10^6$
	beob.	ber.		beob.	ber.
107,3	407,7	407,8	1 075	4 009	4 023
214,8	815,6	814,9	3 200	11 651	11 587
322,1	1220,5	1219,9	6 355	22 046	21 954
428,6	1621,3	1620,4	13 450	42 117	42 117
534,8	2015,2	2018,5	35 000	83 900	85 346
640,0	2413,5	2411,6	66 800	121 900	122 785
744,6	2804,8	2801,1	129 000	190 900	160 046
848,6	3192,3	3187,1	505 000	211 100	211 330
950,9	3576,0	3565,7	1 016 000	223 900	223 900
1053,3	3954,2	3943,0			

Die Werte von  $\alpha$  und  $\beta$ , mit denen die in Tab. 1 mitgeteilten Werte von  $Q/\Delta T$  berechnet wurden, sind

$$\alpha = 4,0723 \cdot 10^{-4},$$

$$\beta = 6,085,$$

wobei für Wasserstoff bei  $p = 1013250 \text{ dyn/cm}^2$ ,  $\lambda = 1735 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  ( $0^\circ \text{ C}$ ) gesetzt wurde. Mit diesem Werte von  $\beta$  erhält man aus Formel (11) bei Benützung der früher angewandten Werte von  $K$ ,  $C_p/C_v$  und  $n$

$$a = 0,348,$$

was mit dem gewöhnlichen Werte von  $a$  für die Kombination Wasserstoff—blankes Platin gut übereinstimmt.

Schließlich ist es noch von Interesse, die hier abgeleiteten Formeln (10') und (11) mit den von Gregory<sup>1)</sup> angegebenen zu vergleichen.

1) H. S. Gregory, Phil. Mag. 22. S. 257. 1936.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität, November 1936.

(Eingegangen 27. November 1936)

## ***Versuche zum Stromleitungsmechanismus in Flüssigkeiten niedriger Dielektrizitätskonstante***

**Von Karl Hans Reiss**

(Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium  
des Elektrotechnischen Instituts der Technischen Hochschule München)

(Mit 20 Figuren)

I. Inhaltsübersicht; I. Einleitung. — II. Hauptversuche: a) Besonderheiten der lichtelektrischen Ionisierung: Versuchsanordnung; b) Beweglichkeitsmessungen: 1. Prinzip der Methode, Apparatur; 2. Theorie der Methode; 3. Versuchsanordnung; 4. Versuchsergebnisse; c) Versuche mit hohen elektrischen Feldstärken: Stoßionisierung? Kalte Elektronenemission? — III. Diskussion der Ergebnisse, Theorie von Onsager. — IV. Zusammenfassung. — V. Anhang: Präparate. — VI. Literatur.

### **I. Einleitung**

Bei der Untersuchung des Gasdurchschlags hat es sich als fruchtbar erwiesen, auch die Vorgänge vor dem eigentlichen Spannungszusammenbruch, insbesondere den sogenannten Vorstrom, mit in die Betrachtung einzubeziehen. Es kann als erwiesen gelten, daß Vorstrom und Durchschlag bei Gasen dieselben Elementarvorgänge, nämlich Stoßionisierung durch Elektronen, vielleicht auch Photoionisierung zur Grundlage haben.

Nun beobachtet man aber auch in Flüssigkeiten niedriger Dielektrizitätskonstante, den sogenannten isolierenden Flüssigkeiten, eine Zunahme der Leitfähigkeit, sobald die Feldstärke bestimmte Werte (30—100 kV/cm) überschreitet. Die experimentellen Stromspannungskurven lassen sich nach A. Nikuradse<sup>1)</sup>), dem man die meisten Messungen auf diesem eigenartigen Forschungsgebiet verdankt, durch eine Exponentialfunktion der Form:

$$(1) \quad J = J_s \cdot e^{cU}$$

darstellen. Dabei bedeutet  $J_s$  den Sättigungsstrom,  $U$  die Spannung,  $c$  eine charakteristische Konstante. In einigen Fällen fand Nikuradse auch folgende empirische Formel bestätigt:

$$(2) \quad J = J_s \cdot e^{c\delta(E_m - E_0)}$$

<sup>1)</sup> Vgl. Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit.

Hier ist  $E_m$  die mittlere Feldstärke,  $E_0$  die Anfangsfeldstärke,  $\delta$  der Elektrodenabstand. Im allgemeinen findet Nikuradse jedoch keine exponentielle Zunahme des Stromes mit dem Elektrodenabstand, wenn die Feldstärke konstant gehalten wird, sondern kompliziertere Gesetzmäßigkeiten. Die Deutung, die er seinen Versuchen gibt, lehnt sich eng an die bekannte Deutung des Vorstroms in Gasen an. Die Möglichkeit der Stoßionisierung wird angenommen, ohne daß allerdings der Mechanismus des Vorganges näher erörtert wird. Die Abweichungen von den bei Gasen geltenden Gesetzen werden im Sinne einer Theorie von W. O. Schumann<sup>\*)</sup> durch Anlagerung der ionisierenden Träger gedeutet.

Diese Vorstellungen würden, falls sie richtig sind, die Ansichten über den Flüssigkeitsdurchschlag wesentlich vereinfachen<sup>\*)</sup>. Doch besitzen solche auf Grund phänomenologischer Methoden erlangten und geprüften Hypothesen, zumal, wenn sie, wie gerade die Stoßionisierung in Flüssigkeiten, molekular-physikalisch sehr überraschend erscheinen, ohne weitere Versuche, die den Mechanismus klarstellen, keine große Wahrscheinlichkeit.

Außerdem ist gegen die Versuche Nikuradses<sup>\*)</sup> noch folgender Einwand zu machen. Nikuradse mißt Ströme in hochgereinigten Flüssigkeiten als Funktion des Elektrodenabstandes. Meist werden mehrere Gefäße mit verschiedenen festen Elektrodenabständen verwendet. Ein solches Verfahren setzt einwandfreie Kontrollversuche über die Reproduzierbarkeit der so erhaltenen Stromwerte voraus. Erfahrungsgemäß streuen die Meßpunkte verschiedener Flüssigkeitsproben — bei Verwendung mehrerer Elektrodenpaare — um etwa eine Größenordnung, selbst unter Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln und vollständig gleichartiger Behandlung. Die Effekte, die Nikuradse durch Änderung des Elektrodenabstandes erhält, betragen nun in der Regel weniger als eine Größenordnung — von einzelnen nicht nachprüfbaren Ausnahmen abgesehen. Die notwendigen Kontrollversuche über die Reproduzierbarkeit der Meßwerte unabhängig vom Gefäß fehlen<sup>\*\*)</sup>. Die Auswertung der Versuche — es werden Ionisierungszahlen unter Angabe von 4 Dezimalstellen abgeleitet — dürfte daher in keinem Verhältnis zur Sicherheit der Ausgangsmessungen stehen.

Andererseits reichen diese Bedenken nicht aus, um ohne weitere Versuche die Möglichkeit der Richtigkeit von Nikuradses Deutung

<sup>\*)</sup> Vgl. dazu jedoch F. Koppelman, Ztschr. f. techn. Phys. 16. S. 125. 1935.

<sup>\*\*)</sup> Eine solche Reproduzierbarkeit dürfte bisher wahrscheinlich nur von Jaffé an Hexan und auch hier nur bei niedrigen Feldstärken erreicht worden sein.

abzutun. Die Richtigkeit der *Versuche* mit denselben Methoden nachzuprüfen schien wenig erfolgversprechend aus den oben angegebenen Gründen.

Es wurde daher nach einer Methode gesucht, die einwandfreie und allgemeingültige Ergebnisse erwarten ließ. Die Tatsache, daß Elektronenmechanismen, wie kalte Elektronenemission aus den Elektroden, vermutet wurden, verwies auf lichtelektrische Methoden. Zunächst wurde versucht, durch Bestrahlen der Elektroden unter Anwendung niedriger Feldstärken lichtelektrische Ströme zu erhalten. Obwohl Quarzgefäße verwendet wurden und die Flüssigkeit (Hexan) bis etwa  $216\text{ m}\mu$  durchlässig war, wurden beim Bestrahlen mit dem Licht einer Quarzquecksilberlampe nie lichtelektrische Ströme beobachtet, die größer waren als die Effekte bei denselben Elektroden in derselben Anordnung in Luft von Atmosphärendruck. In weniger durchlässigem Hexan erhielt Jaffé<sup>4)</sup> seinerzeit nur rund  $\frac{1}{1000}$  des Stromes in Luft.

Von einer Erniedrigung der Austrittsarbeit<sup>5)</sup> des Elektrodenmetalls durch die Anwesenheit der Flüssigkeit ist somit nichts zu bemerken. Diese Versuche wurden aber zur Sicherheit mit höheren Feldstärken wiederholt und sind in Abschnitt IIIc beschrieben.

Es ist nun ein glücklicher Zufall, daß für Hexan, gerade die Flüssigkeit, die nach Röntgenbeugungsaufnahmen praktisch nicht assoziiert ist, aus dipolfreien, chemisch inaktiven Molekülen besteht und somit am meisten einem dichten Gas ähnelt, eine verhältnismäßig ergiebige Quelle für Elektronen (und definierte Ionen) zur Verfügung steht: gelöstes Anthracen wird nach Volmer<sup>6)</sup> bei Bestrahlen mit kurzwelligem Ultraviolett ionisiert. Dieser Effekt wurde von M. Volmer und K. Riggert<sup>7)</sup> quantitativ näher untersucht. Man kann leicht zeigen — die entsprechenden Versuche sind weiter unten beschrieben —, daß eine Anthracenlösung und reines Hexan sich (ohne Bestrahlung) in ihrem elektrischen Verhalten nicht unterscheiden. Die extreme Stellung des Hexans unter allen isolierenden Flüssigkeiten bewirkt, daß alle anderen flüssigen Isolierstoffe nur in Richtung einer größeren Gasähnlichkeit von Hexan abweichen können. Damit ist klargestellt, in welcher Weise die an Hexan erhaltenen Ergebnisse zu verallgemeinern sind.

## II. Hauptversuche

### a) Besonderheiten der lichtelektrischen Ionisierung

Man erhält in sehr vielen absorbierenden Flüssigkeiten beim Bestrahlen mit Quarzultraviolett „lichtelektrische“ Effekte<sup>8)</sup>. Typisch



für solche Effekte ist ihre starke Zeitabhängigkeit, die bis zu Stunden gehen kann. Es ist außerordentlich unwahrscheinlich, daß so große Verzögerungen durch Raumladungen verursacht sein sollen. Nahe-  
liegender dürfte folgende Erklärung sein: Durch das Licht werden primär überhaupt keine Elektronen, sondern nur photochemische Reaktionen ausgelöst, die langsam in Ionen zerfallende Produkte liefern. Es ist sicher, daß Verunreinigungen maßgebend beteiligt sind. Reproduzierbarkeit ist im allgemeinen nicht zu erhalten.

In erfreulichem Gegensatz zu diesen nur qualitativ interessierenden Effekten steht der lichtelektrische Effekt an definierten Molekülen, Anthracen, Naphtol, Naphtylamin usw. Bestrahlt man eine Lösung solcher Stoffe in reinem Hexan, so stellt sich der endgültige Stromwert innerhalb einer Zeit ein, die der Laufzeit der Ionen entspricht. Man erkennt dies besonders deutlich bei Beobachtung des Stromes an einem Fadenelektrometer mit Parallelwiderstand, wenn man die Probe kurzen Lichtblitzen aussetzt. Die Ausschläge des Instruments, dessen mechanische und elektrische Zeitkonstante natürlich entsprechend klein sein muß, erfolgen dann immer um die Laufzeit der Ionen verzögert. Zu einer genauen Methode zur

Messung der Ionenbeweglichkeiten ließ sich dieser Versuch jedoch nicht ausbauen. In chemisch nicht genügend reinen Proben treten Verzögerungen und Nachströme auf.

Das besondere Kennzeichen der lichtelektrischen Ionisierung von Flüssigkeiten im Gegensatz zu der Ionisierung mit Röntgen- oder  $\gamma$ -Strahlen besteht in der starken Absorption der

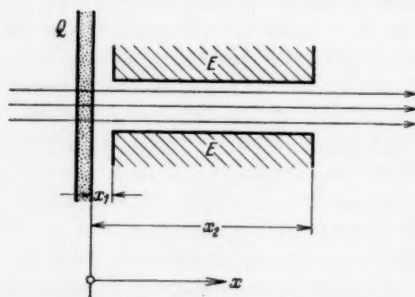


Fig. 1. Zur Konzentrationsabhängigkeit des lichtelektrischen Effekts an Lösungen

ionisierenden Strahlung. In Lösungen ist die Absorption konzentrationsabhängig. Daher ist auch die Verteilung und Zahl der Ionen stark von der Konzentration des gelösten Stoffes abhängig.

Die ionisierende Strahlung trete bei  $x = 0$  (Fig. 1) durch das Quarzfenster  $Q$  in die Lösung ein. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz nimmt die Intensität der Strahlung und damit die Zahl der pro Kubikzentimeter gebildeten Ionenpaare nach

$$(3) \quad \begin{cases} J = J_0 \cdot e^{-kcd} \\ k \text{ molare Absorption, } c \text{ Konzentration.} \end{cases}$$



Nimmt man an, daß alle Ionen zwischen  $x_1$  und  $x_2$  vom Feld der Elektroden  $E$  erfaßt werden, so erhält man für den Sättigungsstrom als Funktion der Konzentration:

$$(4) \quad i_s = \text{const} \cdot J_0 [e^{-kcx_1} - e^{-kcx_2}].$$

Dieser Ausdruck durchläuft für

$$(5) \quad c_{\text{max}} = \frac{1}{k} \frac{\ln \frac{x_2}{x_1}}{x_2 - x_1}$$

ein Maximum. Falls die Flüssigkeit eine gewisse Eigenabsorption besitzt, verschiebt sich das Maximum nach kleineren Konzentrationen.

Die Größe  $k$  beträgt für Anthracen nach Volmer und Riggert  $k = 8,4 \cdot 10^4 [\text{cm}^{-1} \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Liter}]$ .

Für ein Gefäß mit  $x_1 = 0,05$ ;  $x_2 = 2,0$  cm, wie es etwa der später zu beschreibenden Anordnung Fig. 4 entspricht, würde man

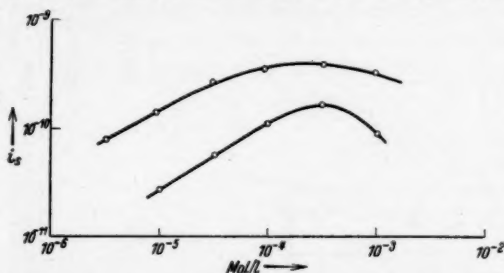


Fig. 2. Konzentrationsabhängigkeit im Gefäß Fig. 4. Anthracen in Hexan. Zwei verschiedene Reinheitsgrade des Lösungsmittels.

Elektrodenabstand 1,0 mm, Feldstärke 10 kV/cm

demnach das Maximum bei  $3,55 \cdot 10^{-5}$  Mol/Liter erwarten. Tatsächlich ist aber bei größeren Konzentrationen noch ein Ansteigen des Sättigungsstromes mit der Konzentration festzustellen (Fig. 2). Dies liegt daran, daß die Strecken  $x_1$  und  $x_2$ , innerhalb deren die Ionen vom Feld erfaßt werden, ebenfalls von der Ionenverteilung, also von der Konzentration, abhängen: die leitenden Schichten der Flüssigkeit werden in den Feldraum gezogen. Die Aufnahme der Konzentrationsabhängigkeit ermöglicht es, die Verteilung der Leitfähigkeit über den Elektrodenraum abzuschätzen. In einfacheren Fällen ist die Übereinstimmung mit Formel (4) zahlenmäßig.

#### Versuchsanordnung

Zur Erzielung großer lichtelektr. Effekte kommt es vor allem darauf an, diejenigen Ionen durch das Feld zu erfassen, die

unmittelbar hinter dem Quarzfenster in der obersten Flüssigkeit entstehen. Volmer<sup>6)</sup> verwendete dazu eine halbdurchlässig versilberte Quarzplatte als Elektrode und Fenster. Hier bewährten sich folgende Anordnungen besser: Fig. 3 zeigt ein Versuchsgefäß für niedrige Feldstärken. Die Flüssigkeit wird senkrecht zur Oberfläche bestrahlt; das gleiche Prinzip fand später bei der Messung der Ionenbeweglichkeiten Verwendung. Nach dem Vorgang von Volmer wurden die Elektroden, soweit sie nicht in die Flüssigkeit tauchen, durch Gelatineüberzüge an der Abgabe von Elektronen verhindert.

Für höhere Feldstärken ist eine Anordnung nach Fig. 4 geeignet. Die Meßelektrode sitzt durch Bernstein isoliert in einer Spindel und kann parallel verschoben werden, so daß

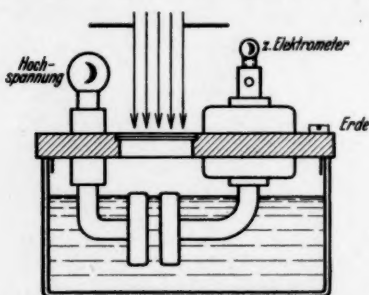


Fig. 3. Anordnung zur Untersuchung des lichtelektrischen Effekts an Lösungen bei niedrigen Feldstärken

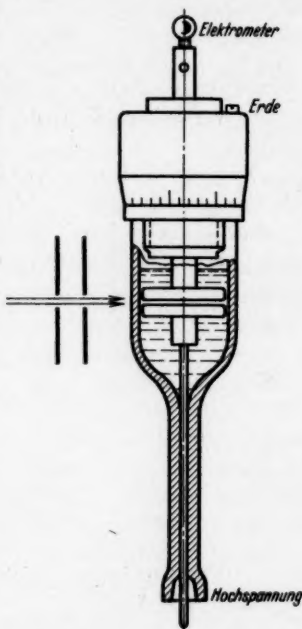


Fig. 4. Elektrodengefäß namentlich für hohe Feldstärken

Elektrodenabstände von 0 bis 6 mm einstellbar sind. Die Hochspannungselektrode (unten) sitzt auf einer Molybdäneinschmelzung. Die Metallfassung der Meßelektrode dient als Schutzring zum Abfangen von Kriechströmen längs der Quarzwand.

Bei dieser Anordnung bilden sich beim Anlegen hoher Felder gelegentlich Wandladungen aus, die beim Zurückgehen auf niedrige Feldstärken bemerkt werden. Sie verschwinden aber in einigen Minuten.

Durch Verändern des Elektrodenabstandes läßt sich leicht der Nachweis der Volumenionisation erbringen. Wie Fig. 5 zeigt, nimmt der lichtelektrische Strom linear mit dem Elektrodenabstand zu.

Gelegentlich gelang es, in stark verunreinigtem Hexan auch den Dunkelstrom als Funktion des Elektrodenabstandes mit aufzunehmen (Fig. 6 und 7). Wie schon Nikuradse<sup>5)</sup> beobachtete ist dieser vom

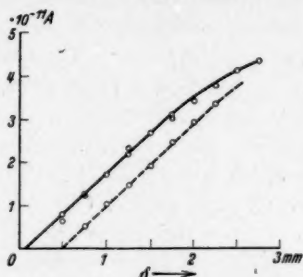


Fig. 5.

Nachweis des Volumeneffektes.  
Strom als Funktion des Elektroden-  
abstandes. Gefäß Fig. 4.  
Feldstärke konstant = 2,0 kV/cm.  
— Licht parallel,  
--- Quarzlampe ohne Optik.  
Anthracen  $10^{-4}$  Mol/Liter

Elektrodenabstand praktisch nicht abhängig, woraus seine Entstehung an den Elektroden folgt. Während Nikuradse dieses Verhalten für reine Flüssigkeiten als typisch ansah, ist damit gezeigt, daß auch in künstlich verunreinigten Flüssigkeiten ausgesprochene

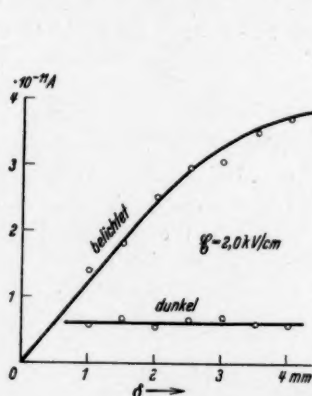


Fig. 6.

Stromabstandskurve in verunreinigter Lösung. Volumeneffekt  
des lichtelektrischen, Oberflächeneffekt des Dunkelstromes.  
Dazugehörige Stromspannungskurven

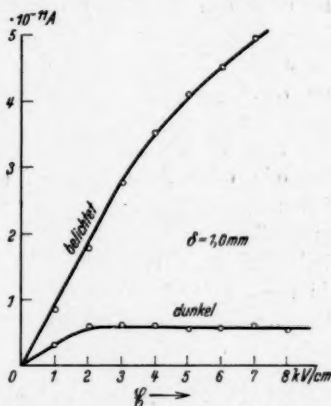


Fig. 7.

Elektrodeneffekte eintreten können. In Hexan darf dieses Verhalten sogar als normal angesehen werden.

Fig. 5 und Fig. 6 ist bei Bestrahlung mit parallelem Licht aufgenommen worden. Verwendet man eine ausgedehnte Lichtquelle (z. B. Quecksilberhochdrucklampe), so erhält man den in Fig. 5

gestrichelt gezeichneten Verlauf: die Elektroden schatten einen Teil des Volumens ab. Die Anordnung Fig. 4 dient auch zur Messung des lichtelektrischen Stromes bei sehr hohen Feldern.

#### Beweglichkeitsmessungen

Im Zusammenhang mit den oben erwähnten Theorien der Stromleitung in isolierenden Flüssigkeiten tauchte die Frage auf, wie sich Elektronen in einer solchen Flüssigkeit verhalten. Nachdem durch lichtelektrische Ionisierung von Anthracen genügende Elektronenströme erzeugt werden können ist es möglich, durch Messung der Beweglichkeit der negativen Träger diese Frage zu beantworten. Gleichzeitig würde mit einer solchen Messung auch ein Beitrag geliefert zur Deutung der bisher vorliegenden Beweglichkeitsmessungen insofern, als die hier gemessenen Ionen *definiert* sind als (angelagerte) Elektronen und einfach ionisierte Anthracenmoleküle. Im Gegensatz dazu sind ja die Ionen, die durch Bestrahlen mit Röntgen- oder  $\gamma$ -Strahlen entstehen, nicht bekannt. V. d. Bijl<sup>10)</sup> nahm so starke Solvation der Ionen an, daß die spezifischen Unterschiede der einzelnen Ionenarten ausgeglichen würden. Diese Hypothese ist fragwürdig. Sie erklärt vor allem nicht, warum J. Adamczewski<sup>11)</sup> bei neuerer Wiederholung der Beweglichkeitsmessungen G. Jaffès<sup>9)</sup> und v. d. Bijls<sup>10)</sup> mit Röntgenstrahlen zahlenmäßig stark abweichende Resultate fand.

Die bisherigen Messungen verwendeten die Langevinsche Methode oder Abänderungen (Jaffè, v. d. Bijl, a. a. O.). Gegen Strömungsmethoden wurde immer der Einwand gemacht, sie brauchten zu große Flüssigkeitsmessungen. Es gelang nun eine Methode zu finden, die mit mechanisch bewegter Flüssigkeit arbeitet, — wenn sie auch keine Strömungsmethode im eigentlichen Sinne ist — die dieselbe Meßgenauigkeit wie die üblichen Methoden besitzt und außerdem übersichtlicher ist.

#### 1. Prinzip der Methode, Apparatur (vgl. dazu Fig. 8)

Das Prinzip ist folgendes: Zwischen zwei konzentrischen Zylinderelektroden bewegt sich ein Flüssigkeitsring. An einer räumlich feststehenden Stelle möglichst nahe am Innenzylinder, der auf Hochspannung aufgeladen wird, entstehen durch Bestrahlung senkrecht von oben in der Flüssigkeitsoberfläche Ionen, die durch das Feld nach Vorzeichen getrennt und auf Spiralenbahnen je nach ihrer Beweglichkeit mehr oder weniger schnell zum geerdeten Außenzylinder geführt werden. An diesem ist eine lanzettförmige Sonde verschiebbar angebracht, die den Strom zum Elektrometer führt.

Beim Verschieben der Sonde durchläuft der Ausschlag an der Stelle des Strahlkernes ein Maximum.

In den Vorversuchen zeigt sich, daß auf diese Weise tatsächlich hinreichend scharfe Maxima zu erhalten sind. Die von K. Christ<sup>12)</sup> an Transformatorenöl beobachtete Trennung von Doppelschichten durch die mechanische Bewegung spielt bei Hexan und den geringen notwendigen Geschwindigkeiten noch keine Rolle.

Bei den endgültigen Versuchen rotierten die Zylinderelektroden mit der Flüssigkeit. Damit ist die Methode unabhängig von dem Strömungsbild geworden. Auch der Einfluß der Turbulenz — die kritische Reynoldssche Zahl ist wegen der geringen Zähigkeit des Hexans bereits überschritten — ist so auf die Umgebung der Sonde, wo keine Störung zu befürchten ist, eingeschränkt.

Diese Methode besitzt vor den üblichen den Vorteil, daß sie nicht nur die Größe, sondern auch eine eventuelle Verteilung der Beweglichkeit zu ermitteln gestattet. Sie besitzt eine gewisse Ähnlichkeit mit spektrographischen Verfahren und mit analogen Methoden bei Gasen<sup>\*)</sup>.

## 2. Theorie der Methode

Zwischen zwei konzentrischen Zylindern der Radien  $r_1$  und  $r_2$ , zwischen denen eine Spannung  $U$  aufrechterhalten wird, herrscht eine Feldstärke

$$(6) \quad \mathcal{E}_r = \frac{U}{r \ln \frac{r_2}{r_1}}.$$

Ein Ion der Beweglichkeit  $u$  führt in der mit der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  rotierenden Flüssigkeit zwei Bewegungen aus, eine radiale mit der Geschwindigkeit  $\mathcal{E}_r \cdot u$ , eine tangential mit der Geschwindigkeit  $\omega r$ . Die resultierende Bahngeschwindigkeit ist also

$$(7) \quad |v| = \left| \frac{d\vec{s}}{dt} \right| = \sqrt{(\omega r)^2 + (\mathcal{E}_r \cdot u)^2}.$$

Andererseits ist das Bahnelement in Polarkoordinaten

$$(8) \quad |d\vec{s}| = \sqrt{(r d\varphi)^2 + (dr)^2} = d\varphi \sqrt{r^2 + \left(\frac{dr}{d\varphi}\right)^2}.$$

\*) Vgl. K. K. Darrow, *El. Phenomena in Gases*. Aufl. 1932. S. 202.

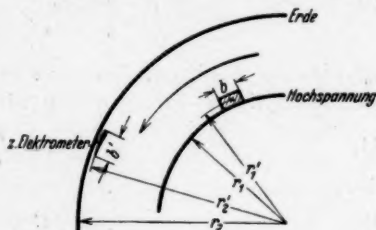


Fig. 8. Prinzipielle Anordnung zur Beweglichkeitsmessung

Division mit  $dt$  und Gleichsetzung mit (7) liefert:

$$(9) \quad \frac{dr}{d\varphi} = \frac{\mathcal{E}_r \cdot u}{\omega} = \frac{U \cdot u}{\omega r \ln \frac{r_2}{r_1}};$$

die Integration ergibt

$$(10) \quad r = \sqrt{\frac{2 U \cdot u}{\omega \ln \frac{r_2}{r_1}}} (\varphi - \varphi_0)$$

$\varphi_0$  wird so bestimmt, daß für  $r = r_1'$  (Mitte der ionisierten Zone am Innenzylinder) gerade  $\varphi = 0$  wird; es ergibt sich

$$(11) \quad \varphi_0 = - \frac{r_1'^2}{C^2},$$

also

$$(12) \quad r = \sqrt{C^2 \varphi + r_1'^2}$$

mit

$$(13) \quad C^2 = \frac{2 U u}{\omega \ln \frac{r_2}{r_1}}.$$

Wird zwischen Nullage und Maximum ein Winkel  $\varphi = \varphi_2$  gemessen, so errechnet sich daraus eine Beweglichkeit

$$(14) \quad u = \frac{r_2'^2 - r_1'^2}{\varphi_2} \frac{\omega}{U} \ln \frac{r_2}{r_1}.$$

Mit Rücksicht auf die bequeme Meßbarkeit der Ströme ist es nun nicht möglich, die ionisierte Zone beliebig klein zu machen. Dies hat ein beschränktes Auflösungsvermögen zur Folge (endliche Spaltbreite). Die „Linien“ der auf diese Weise gemessenen „Beweglichkeitsspektren“ erscheinen verbreitert. Um Aussagen über „natürliche Linienbreite“, also die Verteilung der Beweglichkeiten machen zu können, ist es notwendig, eine Berechnung der in der Methode liegenden weiteren verbreiternden Ursachen durchzuführen.

Zunächst wird der abgelenkte Ionenstrahl von der Sonde unter einem Winkel  $\alpha$  geschnitten, erscheint also um den Faktor  $1/\cos \alpha$  breiter. Wenn

$$(15) \quad \Delta \varphi_0 = b r_2'$$

die Breite des senkrecht geschnittenen Strahls im Winkelmaß wäre ( $b$  Breite der Sonde in Zentimeter,  $r_2'$  Bahnradius der Sonde, vgl. Fig. 8), so ist die wirkliche Breite, wie eine kurze Zwischenrechnung ergibt:

$$(16) \quad \Delta \varphi = \Delta \varphi_0 \sqrt{1 + \left( \varphi_2 + \frac{r_1'^2}{C^2} \right)^2}.$$

Weitere Ursachen der Verbreiterung sind Diffusion und Raumladung. Der Einfachheit halber seien diese nacheinander behandelt.



Beschränken wir uns auf die Behandlung folgenden ebenen Problems: Eine rechteckige Ladungsverteilung zerfließt mit der Zeit durch *neutrale* Diffusion und durch ihre eigene Raumladung. Sei  $\rho$  die Ladungsdichte,  $D$  der Diffusionskoeffizient, so lautet die Lösung für *neutrale Diffusion*\*):

$$(17) \quad \rho = \rho_0 \cdot \frac{1}{2} \left\{ \Phi \left( \frac{1-x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \Phi \left( \frac{1+x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\}.$$

$$(18) \quad \Phi = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi.$$

(vgl. dazu Fig. 9.)

Das Zerfließen der Raumladung durch *Eigenfeld* läßt sich folgendermaßen behandeln: Da die Verbreiterung symmetrisch er-

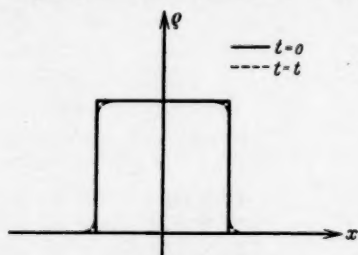


Fig. 9. Verbreiterung  
des Ionenstrahls durch Diffusion

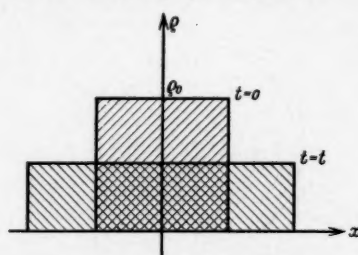


Fig. 10. Verbreiterung  
des Ionenstrahls durch Raumladung

folgen muß, ist der äußere Strom senkrecht zum Strahl Null. Er setzt sich zusammen aus dem Konvektionsstrom  $\mathfrak{E} \cdot \rho \cdot u$  und dem Verschiebungsstrom  $\Delta \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t}$  ( $\Delta$  allgemeine Dielektrizitätskonstante).

Unter Berücksichtigung von  $\Delta \operatorname{div} \mathfrak{E} = \rho = \Delta \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial x}$  erhält man die quadratische Differentialgleichung:

$$(19) \quad \frac{1}{2} u \frac{\partial \mathfrak{E}^2}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} = 0,$$

deren Lösung sich in der Form  $\mathfrak{E} = f(x)g(t)$  schreiben läßt. Nach längerer Zwischenrechnung erhält man als Lösung:

$$(20) \quad \left\{ \begin{array}{l} \rho = \rho_0 \left\{ \frac{1}{t \rho_0 \frac{u}{\Delta} + 1} \right\} \\ \Delta = \frac{s}{4\pi \cdot 9 \cdot 10^{11}}. \end{array} \right.$$

Die Verbreiterung verläuft nach Fig. 10.

\*) P. Frank-R. v. Mises, Differentialgl. d. Physik, 2. Aufl. S. 536.



Die zahlenmäßige Auswertung ergibt nun, daß die neutrale Diffusion (Gl. 17) in allen praktisch vorkommenden Fällen zu vernachlässigen ist, während die Raumladungswirkung (Gl. 20) bei den hier vorliegenden Strömen erst bei Laufzeiten  $t$  von mehr als 0,3 Sek. merklich würde. Die Hauptursache der Verbreiterung ist also die geometrische (Gl. 16).

### 3. Versuchsanordnung (Fig. 11)

Die Apparatur besteht aus einem Messinggefäß  $A$ , das auf einer Achse zentrisch befestigt ist und in seinem Innern auf einem Bernsteinisolator  $B$  (Bernstein wird von reinem Hexan nicht angegriffen) die Hochspannungselektrode  $C$ , einen zweiten Messingtopf

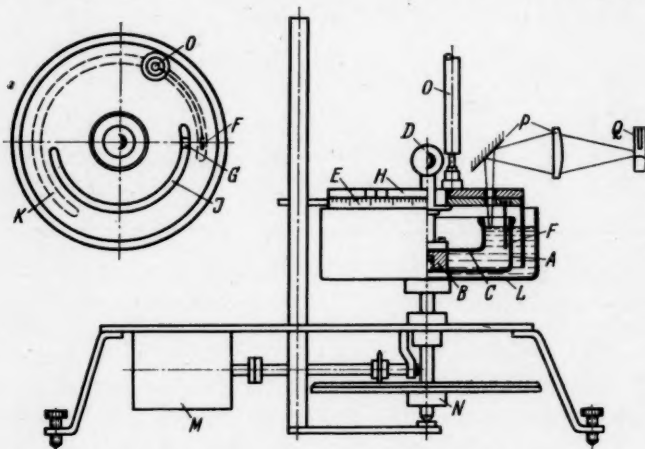


Fig. 11. Apparatur zur Messung von Ionenbeweglichkeiten

trägt. Die Hochspannungszuführung  $D$  bildet gleichzeitig die Achse des stillstehenden Deckels  $E$  der Anordnung, auf dem die Sonde  $F$  und die Blende  $G$  für die Belichtungseinrichtung angebracht sind. Die Sonde sitzt auf einer Isolierscheibe  $H$ , die gegen den Deckel  $E$  verdreht werden kann. Der Drehwinkel kann an einer Teilung auf  $0,1^\circ$  genau abgelesen werden. Durch kreisförmige Schlitzte  $J$  und  $K$  wird die Abdichtung gegen Verdunsten erreicht. Ein mitrotierendes Temperaturbad  $L$ , das mit Paraffinöl gefüllt wird, verbessert die Abdichtung. Der Antrieb erfolgt durch einen Synchronmotor  $M$  über ein Reibradgetriebe  $N$ , das Drehzahlen von 0,5 bis 3 Umdr./sec. einzustellen gestattet. Bei 0 wird das Elektrometer durch eine

bewegliche Leitung angeschlossen. Es wurde ein Fadenelektrometer mit einem Parallelwiderstand von  $10^{10} \Omega$  verwendet.

Als Lichtquelle wurde ein Quarzquecksilberpunktlämpchen *Q* (Heraeus), oder eine rotierende Scheibenfunkenstrecke mit Al-Elektroden benutzt. Eine Optik aus Quarzlinsen und Hochheimspiegeln *P* bildet die Lichtquelle in die Flüssigkeitsoberfläche ab. Wegen der starken Absorption der Lösung entstehen die Ionen nur in geringer Tiefe. Die bestrahlte Stelle umfaßte bei den nachfolgenden Messungen einen Bereich von  $3,5 \times 2$  mm. Die Sonde war 5 mm breit. Unter Annahme einer rechteckigen Intensitätsverteilung in Strahl und Gleichheit von Sondenbreite und Strahlbreite an der Stelle  $r = r_2$  wäre eine dreieckige Linienform zu erwarten. In der Tat wird eine etwas abgerundete Kurvenform beobachtet (Fig. 12).

Bei Bestrahlung mit der Quarzlampe treten an den Elektroden im Luftraum trotz Gelatinierung beträchtliche lichtelektrische Effekte auf. Die in Fig. 12 gestrichelt gezeichneten Maxima sind auf solche Effekte zurückzuführen. Diese Erscheinung ist jedoch im allgemeinen nicht störend, da sich die Beweglichkeiten in Luft und Flüssigkeit stark unterscheiden.

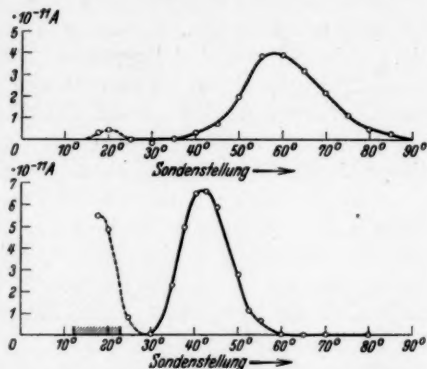


Fig. 12. Ionenbeweglichkeiten in reinem Hexan mit  $10^{-4}$  Mol/Liter Anthracen. Obere Kurve positive Träger, untere Kurve negative Träger. Die schraffierte Strecke bezeichnet die Breite des unabgelenkten Ionenstrahls

#### 4. Versuchsergebnisse

Es wurden 4 Meßreihen in verschiedenen Hexanproben ausgewertet. Da es sich später ergab, daß Spuren von Verunreinigungen die Beweglichkeiten stark herabsetzen, wurden die größten der erhaltenen Beweglichkeiten für die richtigsten gehalten. Fig. 12 stellt diese Meßreihe dar. Die Raumtemperatur betrug  $25,5^\circ$ , die der Flüssigkeit  $25,2^\circ$ . Als Lagen der Maxima sind die Mittelwerte der Winkel angenommen, bei denen der Elektrometerausgang auf die Hälfte gefallen ist. Die nach Fig. 12 berechneten Beweglichkeiten betragen:

$$u_+ = 9,9_0 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{Volt sec}},$$

$$u_- = 1,3_0 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{Volt sec}}.$$

Der mittlere Meßfehler beträgt 5%. Die Abweichungen der einzelnen Proben, die nach der nämlichen Methode (vgl. Anhang) gereinigt wurden, gehen bis zu -15%.

Die auffallende Tatsache, daß die positiven Maxima breiter sind als die negativen, erklärt sich quantitativ nach Formel 16; die positiven Ionen sind langsamer und werden daher stärker abgelenkt. Der positive Ionenstrahl wird also von der Sonde unter einem größeren Winkel als der negative geschnitten und erscheint daher breiter. Eine Andeutung von natürlicher Verteilung ist bei diesem Auflösungsvermögen nicht feststellbar.

Die Größe der angewendeten Feldstärke ist durch das Auftreten von Sprühströmen im Luftraum einerseits, durch die Bedingung der Sättigung andererseits begrenzt. Es gelangten mittlere Feldstärken von 3 bis 8 kV/cm zur Verwendung. Innerhalb dieser Grenzen waren die gefundenen Beweglichkeitswerte einer Probe von der Feldstärke unabhängig.

Durch Planimetrieren der Flächen der positiven und negativen Maxima läßt sich entscheiden, ob alle in der Flüssigkeit erzeugten Ionen von der Messung erfaßt werden. Falls z. B. sehr schnelle negative Ionen vorhanden wären, würden sie wegen der äußeren lichtelektrischen Effekte im Luftraum nicht beobachtet werden. Die Auswertung mehrerer Meßreihen ergibt nun eine Übereinstimmung der Flächen innerhalb der Streuung der Messungen. Der Bruchteil an schnellen (freien) Elektronen ist bei den hier verwendeten Feldstärken kleiner als 2,5%.

Vergleicht man die hier gemessenen Beweglichkeiten mit den von Jaffé und v. d. Bijl erhaltenen Zahlen, so fällt insbesondere die Verschiebung der negativen Werte auf. Die hier untersuchten negativen Ionen sind etwa dreimal so schnell als die Ionen, die man beim Bestrahlen mit  $\gamma$ -Strahlen erhielt, während die positiven Ionen nur  $1\frac{1}{2}$  mal schneller sind.

Zum Teil wird diese Diskrepanz erklärt durch folgende Versuche:

Durch einen Zufall war das untersuchte Hexan mit einer Spur Aceton, vielleicht auch etwas Wasser verunreinigt. Die nun erhaltenen Messungen sind in Fig. 13 wiedergegeben. Die Streuung der Meßpunkte ist naturgemäß wegen des kleineren lichtelektrischen Effektes größer. Die Ströme gingen während der Messung noch

weiter zurück. Es fällt nun auf, daß die negativen Ionen sichtlich langsamer geworden sind und sich in ihrer Geschwindigkeit den positiven, weniger verlangsamten Ionen nähern. Die Verlangsamung der negativen Ionen durch die Verunreinigung beträgt etwa 32%, die der positiven nur 12% gegenüber dem Wert für reines Hexan.

Damit dürfte auch eine Erklärung für die Streuung der Meßwerte an „reinem“ Hexan gefunden sein. Die außerordentliche Empfindlichkeit der Beweglichkeit auf ungesättigte Verbindungen ist sicher verantwortlich für die Abweichungen, z. B. der Messungen Jaffès und v. d. Bijls untereinander, die beide mit chemisch nicht vorgereinigtem Hexan gearbeitet haben und erklärt auch einen Teil der

Abweichungen der Messungen Adamczewskis, der wesentlich reinere Flüssigkeiten untersuchte, von dem Mittelwert der Jaffè-v. d. Bijlschen Ergebnisse. Ein Vergleich der Ionisierung mit Röntgen- oder  $\gamma$ -Strahlen mit der hier verwendeten definierten Ionisierungsart zeigt aber, daß die Beweglichkeiten nicht nur durch Verschiedenheit der Reinigungsmethoden beeinflusst werden, sondern daß auch die Art der Bestrahlung maßgebend sein muß. Man kann aus den Versuchen weiter schließen, daß die Solvation der Ionen nicht sehr erheblich sein kann. Sonst könnten die Beweglichkeitsunterschiede nicht so groß sein. Maßgebend für die Bewegung der Elektronen scheinen Spuren von elektronegativen Fremdstoffen zu sein. Der Bewegungsmechanismus der Elektronen stellt sich somit als dauernder Wechsel von mehr oder weniger starker Bindung an verschiedene Flüssigkeits- und Fremdmoleküle dar, wodurch im Mittel über sehr viele solche Elementarprozesse eine scharfe Beweglichkeit herauskommt. Wären die einzelnen Anlagerungszustände stabil, so müßten mehrere diskrete Beweglichkeitswerte zu finden sein. Anzeichen dafür waren nicht zu beobachten. Die Bewegung der ionisierten Anthracenmoleküle verläuft ähnlich, doch kommen die bremsenden

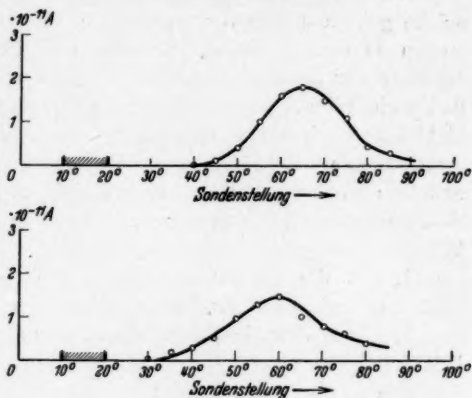


Fig. 13. Wie Fig. 12, jedoch Lösungsmittel verunreinigt

Wirkungen der Fremdstoffe wegen der Größe des Moleküls nicht so stark zur Wirkung.

e) Versuche mit hohen elektrischen Feldstärken

*Stofionisierung*

Der Bewegungsmechanismus der Elektronen bei niedriger Feldstärke geht aus dem vorhergehenden Abschnitt hervor. Freie Elektronen in dem Sinne wie bei Gasen sind nicht beobachtbar. Die Bindung der angelagerten Elektronen ist aber sicher nicht so stark, daß nicht beim Anlegen höherer Felder ein Losreißen dieser „Klebelektronen“ eintreten könnte. Durch mehrfache elastische Zusammenstöße mit Flüssigkeitsmolekülen könnte ein solches Elektron aus dem Feld unter Umständen genügend Energie aufnehmen, um Stofionisierung zu verursachen. Es waren nun folgende Fragen zu klären:

1. Ist die bei 30 bis 100 kV/cm beginnende Leitfähigkeits-erhöhung auf solche Effekte zurückzuführen?

2. Wenn das nicht der Fall ist, wann beginnen in einer Flüssigkeit merkliche Lawinenprozesse?

Die erste Frage wird nicht nur durch die Nikuradseschen Versuche nahegelegt, sondern auch durch die Tatsache, daß früher zur Deutung des Wieneffektes an schwachen Elektrolyten diese Möglichkeit herangezogen wurde\*).

Lawinenprozesse müssen bei genügend hohen Feldstärken angenommen werden, um den Stoßdurchschlag, -der bekanntlich in Zeiten unter  $10^{-7}$  Sek. vom ersten Anlegen der Spannung an erfolgt, erklären zu können. Es sei hier daran erinnert, daß nach A. v. Hippel<sup>13)</sup> der Durchschlag fester Ionengitter durch Elektronenmechanismen, nämlich durch Anregung von Gitterschwingungen durch schnellbewegte Elektronen verursacht sein soll. Derselbe Autor<sup>14)</sup> machte früher in Flüssigkeiten die Anregung von Molekülschwingungen für den Durchschlag verantwortlich.

Die Methode der künstlichen Ströme ist nun geeignet, auf die beiden Fragen eindeutige Antworten zu erteilen. Ist es doch möglich in einer Flüssigkeit, deren Dunkelstrom unter  $10^{-14}$  Amp./cm<sup>2</sup> liegt, durch Bestrahlen momentan Ströme von  $10^{-10}$  bis  $10^{-9}$  Amp. zu erzeugen. Sollte eine der beiden Trägerarten (Elektronen oder schwere Molekülionen) längs ihres Weges neue Träger bilden, so müßte eine Stromerhöhung festzustellen sein. Diese Messung wurde so durchgeführt, daß in der in Fig. 4 beschriebenen Anordnung der

\*) Vgl. H. Falkenhagen, Elektrolyte, 1. Aufl. S. 239. 1932; M. Wien, Phys. Ztschr. 32. S. 545. 1931.

lichtelektrische Effekt, also die Stromänderung durch kurzzeitiges Belichten, als Funktion der Feldstärke gemessen wurde.

Als Meßgerät diente ein Einfadenelektrometer, dessen Empfindlichkeit auf  $1/100$  Volt/Skt. eingestellt wurde in Verbindung mit Parallelwiderständen von  $10^{10}$  bis  $10^7 \Omega$ . Ströme über  $10^{-7}$  Amp. wurden mit Spiegelgalvanometer gemessen (Schwingungsdauer 7 Sek.). Spannungsquelle war bis 1000 Volt eine

Akkumulatorenbatterie, darüber eine Gleichrichteranlage mit einer Widerstands-Kondensatorkette, hinter der unmittelbar mit Elektrometer gemessen werden konnte.

Zunächst mußte die Veränderung des reinen Hexans durch das Einbringen von Anthracen (größte verwendete Konzentration  $10^{-3}$  Mol/Liter) untersucht werden. Dies geschah durch Aufnahme der Stromspannungskurven von reinem Hexan und der daraus hergestellten Anthracenlösung. Die Elektroden bestanden aus V4A-Stahl und waren durch Polieren und chemische Nachreinigung in der üblichen Weise vorbehandelt. Trotzdem scheinen sie für den Ausfall der Stromspannungskurven mehr bestimmend gewesen zu sein, als die Flüssigkeit selbst, da mit derselben Flüssigkeitsvorbehandlung (vgl. Anhang) ohne ersichtlichen Grund manchmal der von Niku-

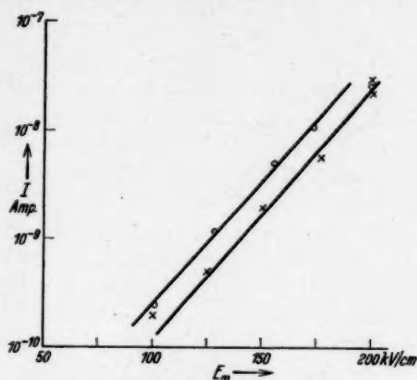


Fig. 14. Stromfeldstärkekurve in reinem Hexan und daraus hergestellter  $10^{-4}$ -molarer Anthracenlösung

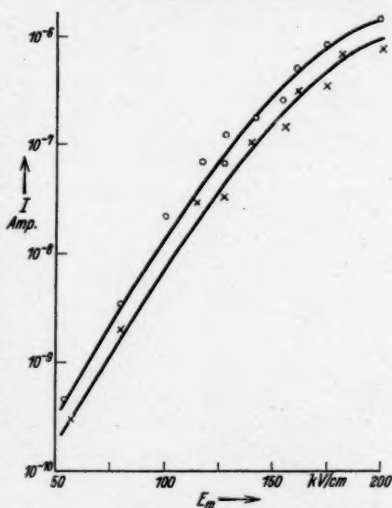


Fig. 15. Wie Fig. 14, jedoch andere Elektrodenbeschaffenheit



radse<sup>3)</sup> beobachtete (Fig. 14), meist aber der von Ferrant<sup>15)</sup> gemessene Verlauf, der sich durch erheblich größere Steilheit auszeichnet (Fig. 15), erhalten wurde. Durch längeres Beanspruchen der Probe mit verschiedenen Gleichspannungen wurde erreicht, daß schließlich jedem Spannungs- ein bestimmter Stromwert entsprach.

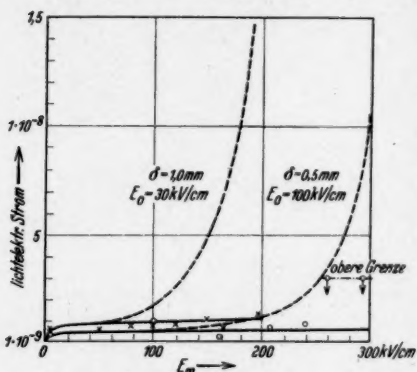


Fig. 16. Lichtelektrischer Strom als Funktion der mittleren Feldstärke.

— experimentell,  $\circ$   $\delta = 0,5$  mm,  
 $\times$   $\delta = 1,0$  mm,  
 - - - theoretischer Verlauf bei Stoßionisierung

lichtelektrischen Strom als Funktion der Feldstärke. Da der Dunkelstrom stark ansteigt läuft dieser Versuch schließlich auf Differenzmessungen hinaus. Der lichtelektrische Strom bleibt praktisch konstant, so daß bei einer bestimmten Feldstärke der Effekt unter die durch die Schwankungen des natürlichen Stromes begrenzte Meßgenauigkeit fällt. Von einem exponentiellen Anstieg, wie er nach der Stoßionisierungstheorie zu erwarten war, ist nichts zu bemerken.

Es läßt sich leicht zeigen, daß der Unterschied in dem Ionisierungsvermögen eines Volumeneffektes als Ausgangsstrom für die Lawine gegenüber einem Oberflächeneffekt — falls der Leitfähigkeitsanstieg einem solchen seinen Ursprung verdanken sollte — diese Aussage nicht einschränkt.

Bildet nämlich ein Ion  $\alpha$  neue je Zentimeter Weglänge, so nimmt ein Strom  $i_0$  Amp./cm<sup>2</sup>, dessen Träger an der Elektrodenoberfläche entstehen nach

(21)

$$i = i_0 \cdot e^{\alpha \delta}$$

Die Abweichung der Kurven für die Lösung ist nicht größer, als man bei der geringen Reproduzierbarkeit der natürlichen Ströme erwarten muß. Eine Veränderung des Kurvencharakters findet nicht statt. Die Lösung besitzt eher eine größere Leitfähigkeit als das Lösungsmittel. Daraus und aus der etwa gleichen Durchschlagsfestigkeit wurde auf Gleichwertigkeit geschlossen.

Nach diesen Vorbereitungen wurden die Anthracenlösungen mittels Quarzlampe oder Al-Funke beleuchtet. Fig. 16 zeigt nun den



zu, ein Volumenstrom von  $i_v$  Amp./cm<sup>2</sup> dagegen vermehrt sich nur wie

$$(22) \quad i' = -\frac{i_v}{\delta} \int_0^{\delta} e^{\alpha x} dx = -\frac{i_v}{\alpha \delta} (e^{\alpha \delta} - 1).$$

Das Verhältnis

$$(23) \quad \frac{i'}{i} = \frac{i_v}{i_0} \cdot \frac{1}{\alpha \delta} (1 - e^{-\alpha \delta})$$

nimmt für  $i_v = i_0$  folgende Werte an

$\alpha \delta$	0	1	3	10	30	100
$i'/i$	1	0,645	0,33	0,100	0,033	0,010

Die Reduktion gilt für den ungünstigsten Fall, nämlich exponentielle Zunahme des Stromes mit dem Elektrodenabstand bei konstant gehaltener Feldstärke. Als Ausgangsstrom  $i_v$  wird der halbe lichtelektrische Sättigungsstrom eingesetzt, da anzunehmen ist, daß entweder nur die Elektronen oder nur die Anthracenionen ionisieren. Die Werte  $E_0$  [Formel (2)] und  $\alpha$  sind den Messungen Nikuradses entnommen. Ganz gleichgültig aber, welche der nach Nikuradse in gewissen Grenzen schwankenden Zahlen man einsetzt, immer ergeben sich Kurven, die wesentlich steiler ansteigen müßten, als es das Experiment zuläßt. Es sei noch bemerkt, daß bei den hier untersuchten Proben der exponentielle Stromanstieg eher bei *kleineren* Feldstärken  $E_0$  eintrat, als bei Nikuradse. Von einer genauen Messung dieser Größe wurde jedoch abgesehen, da sie ohne physikalische Bedeutung ist.

Diese Messungen ergeben somit eindeutig die Nichtexistenz irgendwelcher Lawinenmechanismen bis zu 300 kV/cm. Da sicher Elektronen in der Flüssigkeit vorhanden waren, folgt, daß der Leitfähigkeitsanstieg bis zu diesen Feldstärken mit den bekannten Elementarvorgängen bei Gasen nichts zu tun hat. Welcher Art dieser Effekt auch sei, jedenfalls stellt er nach diesen Versuchen eine *Nebenerscheinung* des Durchschlags dar. Über seine Deutung wird noch zu sprechen sein.

Es wurde versucht, den Beginn der Stoßionisierung oder ähnlicher Vorgänge bei größeren Feldstärken zu finden. Dazu war es notwendig das Anwachsen der natürlichen Ströme möglichst zu verhindern, um den lichtelektrischen Strom noch beobachten zu können. Es bestand Grund zu der Annahme, daß die Entstehung der Träger dieser natürlichen Ströme auch bei hohen Feldstärken in der Nähe der Elektroden stattfindet. Durch Übergang zum inhomogenen Feld einer Doppeldrahtanordnung wurde daher die Elektrodenfläche möglichst vermindert und gleichzeitig erreicht, daß alle Ionen das Gebiet maximaler Feldstärke durchlaufen müssen. Fig. 18 zeigt die

Anordnung. In einem Quarzrohr sind etwa 0,5 mm von der Wand entfernt zwei Stahldrähte von 0,1 mm Durchmesser gespannt. Seitliche Rohransätze, die mit Messingkappen, von denen nur eine angedeutet ist, verschlossen sind, ermöglichen das Spannen der Drähte.

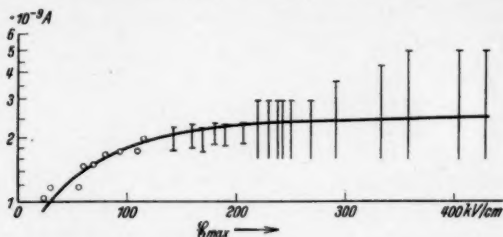


Fig. 17. Lichtelektrischer Strom einer  $10^{-4}$ -molaren Anthracenlösung in Hexan im inhomogenen Feld (Fig. 18) als Funktion der maximalen Feldstärke

Durch nicht eingezeichnete Schutzringe wird der Wandstrom abgefangen. Die Belichtung erfolgt senkrecht von oben.

Die mit dieser Anordnung erreichten (maximalen) Feldstärken reichen bis 430 kV/cm. Aber auch hier setzt das Auftreten der

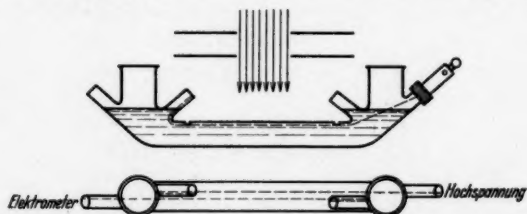


Fig. 18. Anordnung zur Messung von lichtelektrischen Strömen im inhomogenen Feld

Dunkelströme der weiteren Vergrößerung der Feldstärke eine Grenze (Fig. 17).

Auf Grund dieser Messungen im homogenen und inhomogenen Feld lassen sich folgende obere Grenzen für etwaige Lawinenmechanismen angeben.

Bei einer Feldstärke von	bildet ein Ion je mm höchstens
100 kV/cm	0,1
150	0,5
200	0,8
250	2
300	3
350	18
400	20 neue Ionen.

Im allgemeinen sind die Entladungsstrecken nur Bruchteile von Millimeter dick. Es folgt daraus, daß auch bei einer Feldstärke von 400 kV/cm Lawinenmechanismen des Sättigungsstromes nur einen verschwindenden Beitrag zur Leitfähigkeitserhöhung zu geben vermögen.

#### Kalte Elektronenemission

Außer Stoßionisierung wurde zur Deutung des Leitfähigkeitsanstiegs bisher nur noch die kalte Elektronenemission aus den Elektroden herangezogen<sup>15)</sup>. Diese Möglichkeit wurde von Nikuradse<sup>1)</sup> theoretisch diskutiert.

Auch hier läßt sich mit lichtelektrischen Methoden die Entscheidung treffen. Belichtet man die Kathode einer Anordnung nach Fig. 4 oder 18, wenn diese mit reinem Hexan oder reinstem

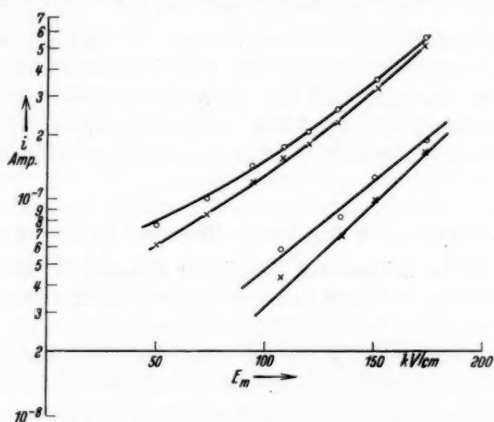


Fig. 19. Stromänderung in Äthyläther (Anordnung Fig. 4) durch Bestrahlen der Elektroden, namentlich der Kathode mit Quarzlampe.

+ Dunkel, o Belichtet.

Das obere Kurvenpaar ist nach einigen Durchschlägen aufgenommen

Äthyläther, den beiden ultraviolettdurchlässigsten Flüssigkeiten, gefüllt sind, so müßten im Falle einer niedrigen Austrittsarbeit Metall-Flüssigkeit erhebliche lichtelektrische Effekte eintreten. Mit einer Quarzlampe, die mit 100 Volt, 3,1 Amp. belastet war und 3 cm von der Kathode entfernt war, wurden nun bei niedrigen Feldstärken wohl spontane lichtelektrische Effekte bis zu rund  $10^{-11}$  Amp. beobachtet (Anordnung Fig. 4), doch nahmen diese Effekte nicht in dem Maße zu, wie die Dunkelströme, sondern blieben bei reinen Proben sehr bald unter der Meßgrenze. Gelegentlich wurden in Hexan allerdings große Veränderungen durch Belichten festgestellt,

und zwar wurden sowohl Stromab- als auch -zunahmen bis zu 20% festgestellt. Auch dauernde Veränderungen kamen vor im Sinne einer „Reinigung durch Bestrahlen“. Diese Vorgänge verliefen aber zeitlich so stark verzögert (bis zu 20 Min.), daß man sie im Einklang mit den oben besprochenen Erscheinungen an unreinen Flüssigkeiten bei niedrigen Feldstärken (S. 329) für Wirkungen an Verunreinigungen, und zwar photochemischer Natur, halten mußte. Das hohe Feld wirkt dabei auslösend, so daß noch viel geringere Spuren von Verunreinigungen bemerkbar werden als bei niedrigen Feldstärken.

In Äthyläther dagegen wurden sofortige Stromänderungen beobachtet (Fig. 19). Doch dürfte auch hier die Deutung als photochemischer Effekt naheliegender sein, da die Kurven „Belichtet“ und „Dunkel“ nicht parallel laufen, sondern deutlich ineinander münden.

Die Allgemeingültigkeit dieser Versuche ist dadurch beschränkt, daß sie sich nur mit durchlässigen Flüssigkeiten anstellen lassen. Der Einwand dagegen, daß die Elektronenemission auf winzige Inseln konzentriert ist, die Licht nicht absorbieren, dürfte nicht stichhaltig sein, da gerade Verunreinigungen gewöhnlich schlecht reflektieren.

### III. Deutung der Ergebnisse, Theorie von Onsager

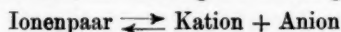
Die Versuche zeigen, daß die bisher diskutierten Mechanismen der Stromerhöhung in Flüssigkeiten niedriger Dielektrizitätskonstante durch das Feld teils, wie die Stoßionisierung, sicher nicht in merklichem Maße eintreten, teils, wie die kalte Elektronenemission, außerordentlich unwahrscheinlich sind. Es ist selbstverständlich möglich, daß im Bereich höchster Feldstärken ( $10^6$ – $10^7$  Volt/cm), wie man sie nur bei Stoßbeanspruchung erreicht, derartige Mechanismen unter Umständen eine Rolle spielen. Für die Deutung der gewaltigen Leitfähigkeitserhöhung kommen sie jedoch nicht in Betracht. Um diese zu verstehen, muß man den bisherigen Standpunkt aufgeben und darauf verzichten, die isolierenden Flüssigkeiten als dichte Gase zu behandeln. Soweit die natürliche Stromleitung in Betracht kommt, ist die beobachtete Ähnlichkeit der Stromspannungskurven eine durchaus äußerliche. Es sei versucht, eine andere Analogie zu prüfen, nämlich die zu dem Verhalten der Flüssigkeiten größerer Dielektrizitätskonstante, wie Wasser, Aceton usw., also den typisch elektrolytisch leitenden Flüssigkeiten. Bei der Durchführung dieser Absicht begegnet man zunächst großen Schwierigkeiten. Die Versuche Nikuradses über den Sättigungsstrom<sup>5)</sup> zeigen, daß dieser in vielen Flüssigkeiten unabhängig oder nahezu

unabhängig vom Elektronenabstand ist. Die Träger stammen also aus dem Elektrodenraum. Es fragt sich nun, ist dies ein Kennzeichen besonders reiner Flüssigkeiten oder eine zufällige Nebenerscheinung? Wie oben erwähnt wurde auch in zweifelsohne verunreinigtem Hexan ein solches Verhalten beobachtet. Stark verunreinigte Flüssigkeiten niedriger Dielektrizitätskonstante leiten aber sicher elektrolytisch. Dies legt den Gedanken nahe, daß auch die Trägererzeugung an den Elektroden chemischen Ursprungs ist. Man muß sich daran erinnern, daß die Elektroden schwieriger z. B. von Wasserhäuten zu reinigen sind, als eine Flüssigkeit wie z. B. Hexan von elektrolytischen Beimengungen. Zudem scheiden sich beim Stromdurchgang alle dissoziierten Verunreinigungen an den Elektroden ab und geben dort unter Umständen zu chemischen Umsetzungen Anlaß. Welcher Art allerdings die elektrolytisch erzeugten Ionen sind — auch kolloidale Träger sind denkbar —, und in welcher Weise die Elektrode die Trägerentstehung beeinflusst, läßt sich ohne weiteres nicht sagen.

Die gesamten vorliegenden Versuche scheinen aber die Deutung zuzulassen, daß die Bevorzugung der Elektroden kein tiefergehendes Kennzeichen der Flüssigkeiten niedriger Dielektrizitätskonstante selbst, sondern nur der bisher angewendeten Versuchsbedingungen ist.

Vernachlässigen wir daher zunächst diesen Punkt, so können wir an eine Theorie von Onsager<sup>16)</sup> anknüpfen, die große Leitfähigkeitszunahmen gerade bei Flüssigkeiten niedriger Dielektrizitätskonstante nach demselben Mechanismus erwarten läßt, der dem bekannten Spannungsdissoziationseffekt\*) zugrunde liegt.

Onsager berechnet die Störung des Gleichgewichts



durch das elektrische Feld. In Flüssigkeiten niedriger Dielektrizitätskonstante liegt das Gleichgewicht ohne Feld vollständig auf Seiten der Ionenpaare, die sich elektrisch wie neutrale Moleküle verhalten. Daher ist von den zweifellos vorhandenen Verunreinigungen der Flüssigkeiten nichts zu bemerken\*\*). Erst beim An-

\*) M. Wien u. J. Schiele, *Phys. Ztschr.* **32**. S. 545. 1931; F. Bauer, *Ann. d. Phys.* [5] **6**. S. 253. 1930; J. Schiele, *Phys. Ztschr.* **34**. S. 60. 1933. Falkenhagen (a. a. O.) gebraucht die Bezeichnung „Dissoziationsspannungseffekt“.

\*\*) Diese Tatsache erklärt z. B. die ungeheuer niedrige Leitfähigkeit des Hexans bei niedrigen Feldstärken (Jaffé, a. a. O.), die so weit zurückgedrängt werden kann, daß die ionisierende Wirkung schwacher radioaktiver Bestrahlung merklich wird. Bei Anwendung großer Feldstärken würden sich jedoch auch bei einer solchen Probe die Verunreinigungen durch Leitfähigkeitsanstieg bemerkbar machen.

legen des Feldes werden freie Ionen gebildet. Der Anteil  $\alpha$  der dissoziierten Ionenpaare ist nach Onsager

$$(24) \quad \alpha = \text{const} \sqrt{\frac{J_1(4i\sqrt{\beta}q)}{2i\sqrt{\beta}q}} \quad i = \sqrt{-1},$$

wobei  $J_1$  die Besselsche Funktion erster Ordnung und

$$(25) \quad q = -\frac{e_1 e_2}{2\Delta k T},$$

$$(26) \quad 2\beta = \frac{|E(e_1 v_1 - e_2 v_2)|}{k T(v_1 + v_2)}$$

Abkürzungen bedeuten;  $e_1, e_2$  sind die Ionenladungen, die Größen  $e_1 v_1$  und  $e_2 v_2$  entsprechen den Ionenbeweglichkeiten nach

$$u_i = e_i v_i.$$

Für kleine Werte der Dielektrizitätskonstante  $\Delta$  und große Feldstärken  $E$  geht Formel (24) bei ein-1-wertigen Elektrolyten über in

$$(27) \quad \alpha = f(\Delta, T, E) e^{\frac{1}{kT} \sqrt{\frac{e^2 E}{\Delta}}},$$

dabei bedeutet  $T$  die absolute Temperatur,  $e$  die Elementarladung,  $k$  die Boltzmannsche Konstante und  $f(\Delta, T, E)$  eine Funktion, deren Änderung gegenüber der  $e$ -Funktion zu vernachlässigen ist. Die Leitfähigkeit  $\lambda$  ist bei kleinen Dissoziationsgraden dem Dissoziationsgrad direkt proportional.

Vergleichen wir damit die empirischen Formeln (1) und (2), so erscheint zunächst das Auftreten der Wurzel im Exponenten befremdend. Nun ist aber die Streuung aller vorliegenden Strommessungen so beträchtlich, daß zwischen einem Gesetz

$$(28) \quad \lambda = \lambda_0 \cdot e^{\text{const} \cdot E}$$

und einem Gesetz nach Formel (27) nicht unterschieden werden kann. (Faktoren von der Größenordnung  $E$  können bei genügend großen Werten der Feldstärke gegenüber der Exponentialfunktion als konstant behandelt werden.) Trägt man die Leitfähigkeiten logarithmisch als Funktion von  $\sqrt{E}$  auf, so erhält man meist ebenso schöne Gerade, wie in den üblichen Darstellungen als Funktionen von  $E$ .

Die quantitative Übereinstimmung dieser Theorie mit dem Experiment ist jedoch nur eine teilweise. Wohl liefert sie die richtige Größenordnung der Effekte; man hat jedoch zu berücksichtigen, daß die Ableitung Onsagers homogene Verteilung der

dissoziierbaren Verbindungen voraussetzt. Nun zeigen aber gerade die oben besprochenen Anomalien eine typische Bevorzugung der Elektroden. Auch die Sättigungseffekte weisen auf eine merkliche Störung des räumlichen Gleichgewichts hin. Aus diesen Gründen ist die vollkommene Erklärung aller Erscheinungen durch die einfache Theorie Onsagers nicht zu erwarten. Trotzdem aber erhält man folgende Erscheinungen richtig wiedergegeben:

Die theoretische Neigung der Kurven  $\log \lambda = f(\sqrt{E})$ , die sich aus Dielektrizitätskonstante und Temperatur, unter Annahme ein- l wertiger Elektrolyte errechnet, stimmt mit der beobachteten

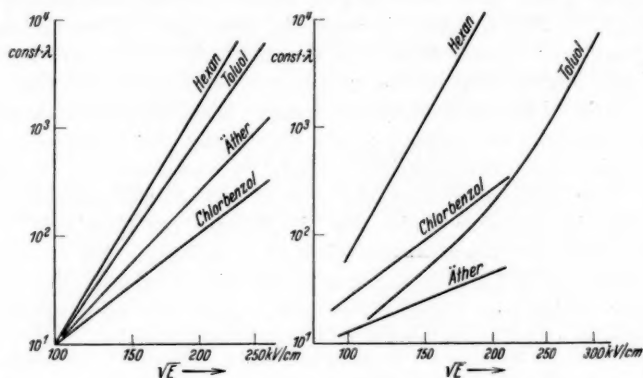


Fig. 20. Die natürlichen Leitfähigkeiten der Flüssigkeiten Hexan ( $\epsilon = 1,88$ ), Toluol ( $\epsilon = 2,39$ ), Äthyläther ( $\epsilon = 4,81$ ) und Chlorbenzol ( $\epsilon = 5,61$ ) bis auf einen konstanten Faktor dargestellt als Funktionen von  $\sqrt{E}$ . Die Messungen für Toluol und Chlorbenzol stammen von A. Nikuradse<sup>\*)</sup>. Hexan und Äthyläther wurden neu gemessen

experimentellen Neigung innerhalb der Streuung der einzelnen Versuche überein. Ferner tritt deutlich der von der Theorie geforderte Einfluß der Dielektrizitätskonstante hervor. Man erkennt dies in Fig. 20, wo links die theoretischen Neigungen, rechts einige experimentelle Kurven bis auf einen belanglosen Faktor eingetragen sind. Auf die Abweichungen von der Theorie, auf Temperaturabhängigkeit usw., wurde an anderer Stelle<sup>\*)</sup> eingegangen.

Was die Art der Ionen anlangt, so dürfte kaum ein Zweifel möglich sein, daß es sich in fast allen Fällen um Verunreinigungen elektrolytischer oder kolloidaler Natur handelt. Muß man sich doch

<sup>\*)</sup> K. H. Reiss, Ztschr. f. physikal. Chemie A 178. S. 37. 1936.



vergegenwärtigen, daß schon der chemische Reinheitsgrad nicht weiter als  $10^{-6}$  bis  $10^{-7}$  Mol/Liter getrieben werden kann. Die sicher noch vorhandenen Wasserhäute der Elektroden und Gefäßwände genügen ebenfalls, um die geringen Ströme (maximal etwa  $10^{-6}$  Amp.) aufrecht zu erhalten.

Nicht besprochen wurde bisher der Flüssigkeitsdurchschlag. Nach dem negativen Ausfall der Versuche über Lawinenmechanismen folgt, daß der Flüssigkeitsdurchschlag wenigstens bis 400 kV/cm nur durch Bildung von Gasblasen erfolgen kann.

Nach dieser Anschauung brauchten Leitfähigkeit und Durchschlagsfestigkeit nicht notwendig in Zusammenhang miteinander zu stehen. Tatsächlich hängt ja auch die Höhe der Stoßdurchschlagsspannung nur unwesentlich von der Reinheit der Probe ab; die statische Durchschlagsspannung dagegen sehr stark, allerdings in quantitativer bisher nicht erfaßter Weise. Eine mögliche Erklärung dieser Tatsache ist folgende: Die Entstehung der Gasblasen, die vermutlich durch Elektrostriktion erfolgt<sup>17)</sup>, wird durch die „Formierung“ der Elektrodenoberfläche durch den Stromdurchgang begünstigt, in ähnlicher Weise wie die Bildung von Gasblasen beim Sieden von der Oberflächenbeschaffenheit abhängt. Bei unreinen Flüssigkeiten bildet sich daher schneller eine Gasblase, die in bekannter Weise zum Durchschlag führt. Auch die oft beobachtete Verzögerung des Durchbruchs wäre damit erklärbar.

#### IV. Zusammenfassung

Die Flüssigkeiten niedriger Dielektrizitätskonstante zeigen in „reinem“ Zustand eine starke Zunahme der Leitfähigkeit mit der Feldstärke, sobald diese gewisse, wenig ausgeprägte Grenzwerte überschreitet. Es besteht eine — wie die Versuche allerdings ergeben — äußerliche Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Verhalten dichter Gase. Um diese Analogie zu prüfen, wurden in Hexan definierte künstliche Ströme durch lichtelektrische Ionisierung von gelöstem Anthracen hergestellt. Beweglichkeitsmessungen (nach einer neuen Methode) ergeben:

$$u_+ = 9,9_0 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec Volt}};$$

$$u_- = 1,3_0 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec Volt}}.$$

Die negativen Träger sind Elektronen, die sich praktisch stets anlagern. Ungesättigte Verbindungen verlangsamten die Beweglichkeiten stark.

Bei Feldstärken bis 430 kV/cm tritt keine merkliche Vermehrung der lichtelektrischen Sättigungsströme ein. Die oberen Grenzen möglicher Lawinenprozesse (z. B. Stoßionisierung) werden angegeben. Diese Ergebnisse gelten entsprechend für die übrigen Flüssigkeiten. Wegen des Fehlens lichtelektrischer Effekte scheidet ferner kalte Elektronenemission aus den Elektroden als Erklärungsmöglichkeit aus.

Die Leitfähigkeitszunahme kommt vielmehr wahrscheinlich durch ähnliche Vorgänge zustande, wie der von Wien und Schiele entdeckte Feldstärkeeffekt an schwachen Elektrolyten (Spannungsdissoziationseffekt). Eine von Onsager durchgeführte Theorie liefert die richtige Größenordnung und den typischen Einfluß der Dielektrizitätskonstante in Übereinstimmung mit dem Experiment. Stromträger sind vermutlich Verunreinigungen.

Der Durchschlag der faserfreien isolierenden Flüssigkeiten kann bis etwa 400 kV/cm nur durch Entstehung einer Gasblase erfolgen.

#### V. Anhang: Präparate

*Hexan*, normal aus Petroleum der Firma Schering-Kahlbaum, wurde etwa 5 Std. am Rückflußkühler mit rauchender Salpetersäure in der Wärme behandelt, dann mit doppelt destilliertem Wasser, konzentrierter Schwefelsäure und Natronlauge je 3 Std. kräftig geschüttelt. (Sämtliche Chemikalien puriss. bzw. pro analysi.) Dieses Produkt wurde mit mehrmals erneuerter alkalischer Kaliumpermanganatlösung geschüttelt, schließlich mit  $P_2O_5$  getrocknet und in einer einfachen Schlißapparatur bei Atmosphärendruck fraktioniert.

*Äthyläther*, Kahlbaum pro analysi, wurde mit Natronlauge 12 Std. geschüttelt, gewaschen und nach Trocknung mit  $P_2O_5$  fraktioniert.

*Anthracen*, Anthracenum „Kahlbaum“ weiß, wurde nicht weiter gereinigt.

Herrn Prof. W. O. Schumann danke ich für die Bereitstellung der Hilfsmittel seines Instituts und für sein Interesse an der Arbeit.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die Arbeit in dankenswerter Weise durch die Überlassung von Apparaten und Geldmitteln.

#### VI. Literatur

- 1) A. Nikuradse, *Das flüssige Dielektrikum*, Berlin 1934.
- 2) W. O. Schumann, *Archiv f. Elektrotech.* **12**. S. 601. 1923.
- 3) A. Nikuradse, *Phys. Ztschr.* **34**. S. 97. 1933; *Ann. d. Phys.* [4] **13**. S. 851. 1932; *Ztschr. f. Phys.* **77**. S. 216. 1932.
- 4) G. Jaffé, *Phys. Ztschr.* **11**. S. 571. 1910.
- 5) A. Nikuradse, *Archiv f. Elektrotechn.* **26**. S. 326. 1932.

- 6) M. Volmer, *Ann. d. Phys.* **40**. S. 775. 1913; *Ztschr. f. wiss. Photogr.* **17**. S. 186. 1918.
- 7) M. Volmer u. K. Riggert, *Ztschr. phys. Chemie* **100**. S. 502. 1922.
- 8) A. Szivessy u. K. Schäfer, *Ann. d. Phys.* **35**. S. 511. 1911.
- 9) G. Jaffé, *Ann. d. Phys.* **42**. S. 331. 1931.
- 10) H. v. d. Bijl, *Ann. d. Phys.* **39**. S. 183. 1912; *Verh. dtsh. phys. Ges.* **15**. S. 102, 210. 1913.
- 11) J. Adamczewski, *Bull. Int. Acad. Polen A*, S. 217. 1934.
- 12) K. Christ, *Ztschr. f. Phys.* **98**. S. 23. 1935.
- 13) A. v. Hippel, *Erg. ex. Naturw.* **14**. S. 79. 1935.
- 14) A. v. Hippel, *Ztschr. f. Phys.* **80**. S. 19. 1933.
- 15) W. Ferrant, *Ztschr. f. Phys.* **89**. S. 323. 1934.
- 16) L. Onsager, *Journ. chem. Physics* **2**. S. 599. 1934; vgl. auch K. Falkenhagen, *Erg. ex. Naturw.* **14**. S. 130. 1936.
- 17) F. M. Clark, *Journ. Franklin Inst.* **216**. S. 429. 1933.

München, Orleansplatz 1.

(Eingegangen 21. November 1936)

**Beitrag**  
**zur Untersuchung der Biegungsschwingungen**  
**bei parallelogrammartigen Platten**  
**mit freien Rändern**

**Von Bohuslav Pavlik**

(Mit 1 Figur)

In meiner letzten Arbeit<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, wie die Ritzsche Methode<sup>2, 3)</sup> bei Untersuchung der Biegungsschwingungen von rechteckigen Platten mit freien Rändern verwendet werden soll, um die theoretischen Ergebnisse mit den experimentellen [teilweise schon von Chladni<sup>4)</sup> beobachteten] in Einklang zu bringen. Ich habe das Rechteck als Spezialfall eines Parallelogramms ( $\alpha = 90^\circ$ ) angenommen. Es zeigte sich, daß die Knotenlinien in erster Näherung Parallelen mit der einen oder anderen Kante oder deren Kombinationen sein sollen. Es ist also interessant, zu untersuchen, inwieweit die allgemeinen Formeln für die parallelogrammartige Platte mit den experimentellen Ergebnissen im Einklang stehen und wie das Knotenliniensystem einer rechteckigen Platte in das in manchen Fällen augenscheinlich verschiedene Knotenliniensystem einer quadratischen Platte bei Verkürzung der längeren Seite übergeht. In der vorliegenden Arbeit will ich das erste Problem experimentell untersuchen.

**Theoretische Erwägungen**

Wählt man bei einer parallelogrammartigen Platte von den Kantenlängen  $2a$  und  $2b$  ein schiefwinkliges Koordinatensystem  $\xi, \eta$ , dessen Achsen in der Mittelebene der Platte durch das Zentrum parallel zu ihren Kanten gehen, und ersetzt man diese Koordinaten durch neue  $u, v$ , die mit den früheren in folgendem Zusammenhang stehen:

$$u = \frac{\xi}{a}, \quad v = \frac{\eta}{b},$$

dann kann die Ritzsche Grundgleichung in der Form:

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} W = & \int_{-1}^{+1} \int_{-1}^{+1} \left\{ \frac{\operatorname{cosec}^4 \alpha}{a^4} \left( \frac{\partial^2 w}{\partial u^2} \right)^2 + \frac{\operatorname{cosec}^4 \alpha}{b^4} \left( \frac{\partial^2 w}{\partial v^2} \right)^2 \right. \\ & + \frac{2 \operatorname{cosec}^4 \alpha}{a^2 b^2} \frac{\partial^2 w}{\partial u^2} \frac{\partial^2 w}{\partial v^2} + \frac{4 \operatorname{cosec}^4 \alpha \cotg^2 \alpha}{a^2 b^2} \left( \frac{\partial^2 w}{\partial u \partial v} \right)^2 \\ & - \frac{4 \cotg \alpha \operatorname{cosec}^3 \alpha}{a^3 b} \frac{\partial^2 w}{\partial u \partial v} \frac{\partial^2 w}{\partial u^2} - \frac{4 \cotg \alpha \operatorname{cosec}^3 \alpha}{a b^3} \frac{\partial^2 w}{\partial u \partial v} \frac{\partial^2 w}{\partial v^2} \\ & + \frac{2(1-\sigma) \operatorname{cosec}^2 \alpha}{a^2 b^2} \left( \frac{\partial^2 w}{\partial u \partial v} \right)^2 \\ & \left. - \frac{2(1-\sigma) \operatorname{cosec}^2 \alpha}{a^2 b^2} \frac{\partial^2 w}{\partial u^2} \frac{\partial^2 w}{\partial v^2} - \lambda w^2 \right\} \operatorname{absin} \alpha \, du \, dv \end{aligned} \right.$$

geschrieben werden. Dabei ist  $\sigma$  die Poissonsche Konstante und  $\lambda$  ist dem Quadrate der Schwingungszahl  $\nu$  proportional

$$(2) \quad \lambda = \frac{1}{2} \frac{2 \pi^2 \nu^2 (1 - \sigma^2) \varrho}{E h^2}.$$

$E$  bedeutet den Elastizitätsmodul,  $\varrho$  die Dichte und  $2h$  die Dicke der Platte.

Nimmt man die Amplitude  $w$  der Schwingung in der Form

$$w = \sum A_{mn} U_m(u) U_n(v)$$

an, wo die  $U_m$  die von Frl. E. Goldmann<sup>5)</sup> berechneten Eigenfunktionen der Stäbe von beliebiger Länge  $2a$  sind, nämlich:

$$U_m = \frac{\sin \mathfrak{K}_m \frac{x}{a} \sinh \mathfrak{K}_m + \sinh \mathfrak{K}_m \frac{x}{a} \sin \mathfrak{K}_m}{\sqrt{a (\sinh^2 \mathfrak{K}_m - \sin^2 \mathfrak{K}_m)}} \quad \text{für ungerade } m,$$

$$U_m = \frac{\cos \mathfrak{K}_m \frac{x}{a} \cosh \mathfrak{K}_m + \cosh \mathfrak{K}_m \frac{x}{a} \cos \mathfrak{K}_m}{\sqrt{a (\cosh^2 \mathfrak{K}_m + \cos^2 \mathfrak{K}_m)}} \quad \text{für gerade } m,$$

wobei  $\mathfrak{K}_m$  die Wurzel der Gleichung

$$\operatorname{tg} \mathfrak{K}_m = \pm \operatorname{tgh} \mathfrak{K}_m$$

ist, so kann man schreiben:

$$W = \sum_{m,n} \left( \beta_{mn}^2 A_{mn}^2 + 2 A_{mn} \sum_{p,q} \gamma_{mn}^{pq} A_{pq} \right).$$

Die bei der Durchführung der Rechnung auftretenden Integrale wurden von W. Ritz und E. Goldmann berechnet, oder lassen sich [vgl. (1)] auf die von E. Goldmann berechneten überführen. Dabei bedeutet:

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} \beta_{mn}^{mn} &= \sin \alpha \left\{ \frac{\operatorname{cosec}^3 \alpha}{b^4} \left[ \left( \frac{\mathfrak{R}_m^4}{k^4} + \mathfrak{R}_n^4 + \frac{2}{k^2} \omega_{mn} \omega_{nn} \right) \operatorname{cosec}^2 \alpha \right. \right. \\ &\quad + \frac{4 \cotg^2 \alpha}{k^2} \alpha_{mn} \alpha_{nn} \\ &\quad \left. \left. + \frac{2(1-\sigma)}{k^2} (\alpha_{mm} \alpha_{nn} - \omega_{mm} \omega_{nn}) \right] - \lambda \right\}, \end{aligned} \right.$$

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} \gamma_{mn}^{pq} &= \frac{\operatorname{cosec} \alpha}{k b^4} \left\{ \frac{\operatorname{cosec}^3 \alpha}{k} (\omega_{mp} \omega_{qn} + \omega_{pm} \omega_{nq}) + \frac{4 \cotg^2 \alpha}{k} \alpha_{mp} \alpha_{nq} \right. \\ &\quad - 2 \cotg \alpha \operatorname{cosec} \alpha \left[ \frac{\tau_{pm} \varrho_{qn} + \tau_{mp} \varrho_{nq}}{k^2} + \varrho_{pm} \tau_{qn} + \varrho_{mp} \tau_{nq} \right] \\ &\quad \left. + \frac{1-\sigma}{k} (2 \alpha_{mp} \alpha_{nq} - \omega_{mp} \omega_{qn} - \omega_{pm} \omega_{nq}) \right\}. \end{aligned} \right.$$

$k$  ist durch den Ansatz  $a = kb$  festgestellt. Die  $\omega_{mn}$ ,  $\omega_{nn}$ ,  $\alpha_{mn}$ ,  $\alpha_{nn}$ ,  $\varrho_{mn}$  und  $\tau_{mn}$  haben dieselbe Bedeutung wie in der Ritzschen bzw. Goldmannschen Arbeit.

Für ungerade  $m$  und gerade  $p$  gibt E. Goldmann:

$$\begin{aligned} \varrho_{mp} &= \int_{-1}^{+1} u_m(\xi) u_p'(\xi) d\xi \\ &= - \frac{8 \mathfrak{R}_p^4 \sinh \mathfrak{R}_m \cosh \mathfrak{R}_p \sin \mathfrak{R}_m \cos \mathfrak{R}_p}{(\mathfrak{R}_m^4 - \mathfrak{R}_p^4) \sqrt{\sinh^2 \mathfrak{R}_m - \sin^2 \mathfrak{R}_m} \sqrt{\cosh^2 \mathfrak{R}_p + \cos^2 \mathfrak{R}_p}} \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \tau_{mp} &= \int_{-1}^{+1} u_m''(\xi) u_p'(\xi) d\xi \\ &= - \frac{8 \mathfrak{R}_m^5 \mathfrak{R}_p \sinh \mathfrak{R}_m \cosh \mathfrak{R}_p \cos \mathfrak{R}_m \sin \mathfrak{R}_p}{(\mathfrak{R}_m^4 - \mathfrak{R}_p^4) \sqrt{\sinh^2 \mathfrak{R}_m - \sin^2 \mathfrak{R}_m} \sqrt{\cosh^2 \mathfrak{R}_p + \cos^2 \mathfrak{R}_p}} \end{aligned}$$

an. Man kann sich dagegen leicht überzeugen, daß für gerade  $m$  und ungerade  $p$ :

$$\begin{aligned} \varrho_{mp} &= \int_{-1}^{+1} u_m(\xi) u_p'(\xi) d\xi \\ &= - \frac{8 \mathfrak{R}_p^4 \cosh \mathfrak{R}_m \sinh \mathfrak{R}_p \cos \mathfrak{R}_m \sin \mathfrak{R}_p}{(\mathfrak{R}_m^4 - \mathfrak{R}_p^4) \sqrt{\sinh^2 \mathfrak{R}_p - \sin^2 \mathfrak{R}_p} \sqrt{\cosh^2 \mathfrak{R}_m + \cos^2 \mathfrak{R}_m}} \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \tau_{mp} &= \int_{-1}^{+1} u_m''(\xi) u_p'(\xi) d\xi \\ &= - \frac{8 \mathfrak{R}_m^5 \mathfrak{R}_p \cosh \mathfrak{R}_m \sinh \mathfrak{R}_p \sin \mathfrak{R}_m \cos \mathfrak{R}_p}{(\mathfrak{R}_m^4 - \mathfrak{R}_p^4) \sqrt{\sinh^2 \mathfrak{R}_p - \sin^2 \mathfrak{R}_p} \sqrt{\cosh^2 \mathfrak{R}_m + \cos^2 \mathfrak{R}_m}} \end{aligned}$$

gilt. Auch in dem letztgenannten Falle (gerade  $m$  und ungerade  $p$ ) können für  $m > 2$  und  $p > 2$  die  $\varrho_{mp}$  und  $\tau_{mp}$  auf die von E. Goldmann für ungerade  $m$  und gerade  $p$  angegebene Näherungsform:

$$\varrho_{mp} = -(-1)^{\frac{m+p-1}{2}} \frac{4 \mathfrak{R}_p^4}{\mathfrak{R}_m^4 - \mathfrak{R}_p^4}$$

$$\tau_{mp} = (-1)^{\frac{m+p-1}{2}} \frac{4 \mathfrak{R}_m^5 \mathfrak{R}_p}{\mathfrak{R}_m^4 - \mathfrak{R}_p^4}$$

übergeführt werden. Für  $m$  und  $p$  gleicher Parität sind  $\varrho_{mp}$  und  $\tau_{mp}$ , wie E. Goldmann angibt, gleich Null.

E. Goldmann hat bei rhombischen Platten nur diejenigen Fälle theoretisch untersucht, wo  $m$  und  $p$  gleiche Parität haben, also wo  $\varrho_{mp}$  und  $\tau_{mp}$  gleich Null sind. Man kann sich leicht überzeugen, daß für  $m$  bzw.  $p > 2$

$$\varrho_{m1} = 0, \quad \varrho_{m0} = 0, \quad \tau_{m0} = 0, \quad \tau_{0p} = 0, \quad \tau_{1p} = 0, \quad \varrho_{01} = \sqrt{3},$$

$$\varrho_{1p} = 2\sqrt{3}(-1)^{\frac{p}{2}} \text{ für gerade } p, \quad \varrho_{0p} = 2(-1)^{\frac{p-1}{2}} \text{ für ungerade } p,$$

$$\tau_{m1} = 2\sqrt{3} \mathfrak{R}_m (-1)^{\frac{m}{2}} \text{ für gerade } m \text{ gilt.}$$

Drückt man die Ritzsche Minimalbedingung für  $W$  aus, so bekommt man für die  $A_{mn}$  ein System von homogenen Gleichungen von der Form:

$$(5) \quad \beta_{mn}^{nn} A_{mn} + \sum_{p,q} \gamma_{mn}^{pq} A_{pq} = 0.$$

Dieses System enthält so viele Gleichungen, wie die Anzahl der Glieder beträgt, mit denen wir uns bei der Reihenentwicklung des  $w$  begnügen. Bei der Berechnung dieses Problems im Falle des Rechtecks wurde die Grundannahme des Ritzschen Näherungsverfahrens für die Berechnung der  $A_{mn}$ , d. h. daß die Diagonalglieder in dem Schema bedeutend rascher wachsen als die übrigen, sehr gut erfüllt. Für die parallelogrammartige Platte nehme ich an, daß in der Reihenentwicklung für  $w$  entweder nur gerade oder nur ungerade Indizes auftreten, oder daß einer von ihnen gerade und der andere ungerade ist. Ohne größere Schwierigkeit läßt sich die Rechnung für die ersten sechs Frequenzen nur näherungsweise durchführen.

Für eine Platte von den Abmessungen

$$a = 0,7445 \text{ cm}, \quad b = 0,4962 \text{ cm}, \quad 2h = 0,1184 \text{ cm}, \quad \alpha = 59^\circ 57'$$

und für

$$E = 19,08 \cdot 10^{11} \text{ Dyn/cm}^2, \quad \sigma = 0,25, \quad \rho = 7,665 \text{ g/cm}^3$$



bekommt man:

$$1. \lambda = 158; \nu_{\text{ber.}} = 35,28 \text{ kHz}$$

$$w = U_2 V_0 - 0,17 U_0 V_2 - 0,015 U_2 V_2 + \dots$$

Könnte man die Gleichung des Knotenliniensystems in der Form  $U_2 V_0 = 0$  schreiben, so würden die Knotenlinien in zwei Parallele zum kürzeren Seitenpaar übergehen. Bei  $U_2 V_0 - U_0 V_2 = 0$  dagegen würden sie Diagonalen in dem Parallelogramm darstellen [vgl. Ritz (2), S. 780, Fig. 19]. Weil aber der Koeffizient des zweiten Gliedes nicht eins ist, so muß die Gestalt der Knotenlinien zwischen den beiden Grenzfällen liegen (vgl. Fig. 1, 1).

$$2. \lambda = 216; \nu_{\text{ber.}} = 40,8 \text{ kHz}$$

$$w = U_1 V_1 + 0,084 U_3 V_1 + 0,032 U_1 V_3 + \dots$$

Das Knotenliniensystem soll hier das verzerrte Kreuz (durch die Mitte der Kanten) sein (vgl. Fig. 1, 2).

$$3. \lambda = 288,6; \nu_{\text{ber.}} = 47,6 \text{ kHz}$$

$$w = U_2 V_1 + 0,61 U_3 V_0 + 0,43 U_1 V_2 - 0,038 U_0 V_2 \\ + 0,086 U_1 V_1 + 0,023 U_3 V_2 - 0,073 U_5 V_0 \\ + 0,063 U_2 V_3 + \dots$$

Das Knotenliniensystem kann hier als verzerrtes Bild  $U_2 V_1 + U_1 V_2 = 0$  [vgl. Ritz<sup>2)</sup>, S. 781, Fig. 26 um  $90^\circ$  gedreht] angesehen werden (Fig. 1, 3).

$$4. \lambda = 918,2; \nu_{\text{ber.}} = 85,2 \text{ kHz}$$

$$w = 0,17 U_2 V_0 + U_0 V_2 + 0,068 U_4 V_0 - 0,017 U_2 V_2 \\ + 0,0085 U_4 V_2 + \dots$$

Das Knotenliniensystem soll hier die Form zwischen zwei Parallelen mit der längeren Seite der Platte ( $U_0 V_2 = 0$ ) und der Ritzschen Fig. 10 (S. 777) ( $U_0 V_2 + U_2 V_0 = 0$ ) haben (Fig. 1, 5),

$$5. \lambda = 1.344; \nu_{\text{ber.}} = 102,4 \text{ kHz}$$

$$w = -0,28 U_2 V_1 + \underline{U_3 V_0} - 0,78 U_1 V_2 + \dots$$

(Fig. 1, 6).

$$6. \lambda = 1.712; \nu_{\text{ber.}} = 116 \text{ kHz}$$

$$w = -0,77 U_2 V_1 - 0,57 U_3 V_0 + U_1 V_2 + 0,39 U_0 V_3 \\ - 0,30 U_4 V_1 + 0,11 U_3 V_2 + 0,012 U_5 V_0 \\ + 0,0034 U_2 V_3 + \dots$$

Auch die Staubfiguren von der angenäherten Form  $U_k V_0 = 0$  und  $U_0 V_k = 0$  können unter den beobachteten leicht identifiziert werden. Benutzt man für Berechnung der Eigenfrequenz in diesem Falle

in erster Näherung die annullierte Gl. (3), bekommt man folgende Ergebnisse: Für Schwingung  $U_4 V_0 = 0$  (vgl. Fig. 1, 10) bekommt man  $\nu_{\text{ber.}} = 204 \text{ kHz}$ ; für  $U_0 V_3 = 0$   $\nu_{\text{ber.}} = 234 \text{ kHz}$  (vgl. Fig. 1, 12); für  $U_5 V_0 = 0$   $\nu_{\text{ber.}} = 337 \text{ kHz}$  (vgl. Fig. 1, 15); für  $U_0 V_4 = 0$   $\nu_{\text{ber.}} = 460 \text{ kHz}$  (vgl. Fig. 1, 17) und für  $U_6 V_0 = 0$   $\nu_{\text{ber.}} = 503 \text{ kHz}$  (vgl. Fig. 1, 18).

#### Beobachtungsergebnisse

Um die Biegungsschwingungen der parallelogrammartigen Platten experimentell zu untersuchen habe ich eine Platte von oben angegebenen Abmessungen aus rostfreiem Stahl magnetostriktiv erregt. Die Platte lag auf einer glatten, ebenen Glasplatte und befand sich in einem zur Plattenebene senkrechten Magnetfeld einer zylindrischen Spule, die als Schwingspule eines Hochfrequenzsenders diente. Da das Feld im Bereiche der Platte nicht homogen war, war es möglich [vgl. Lit.<sup>6)</sup>] im Resonanzfalle die Platte in Biegungsschwingungen zu versetzen. Die beobachteten Staubfiguren sind in Fig. 1 und die zugehörigen Frequenzen in Tab. 1 enthalten.

Tabelle 1

Nr. der Staubfigur	Frequenz in kHz	Nr. der Staubfigur	Frequenz in kHz
1.	37,6	10.	178
2.	42,5	11.	202
3.	48,5	12.	216
4.	80,3	13.	232
5.	94,8	14.	262
6.	112	15.	281
7.	130	16.	288
8.	141	17.	377
9.	162	18.	402

Bei dem Vergleich der Tab. 1 und Fig. 1 mit den theoretischen Ergebnissen beobachtet man, daß eine große Zahl von beobachteten Schwingungen mit denjenigen, die nach der Theorie näherungsweise berechnet wurden, identifiziert werden kann. Man kann auch eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen den theoretisch berechneten und experimentell gemessenen Frequenzen feststellen, obwohl die theoretischen Folgerungen aus ganz einfachen Annahmen abgeleitet wurden. Dadurch und auch daß die Rechnung nur näherungsweise durchgeführt wurde, sind die Abweichungen verursacht. Bei den rechteckigen Platten wurden als Knotenlinien Parallele mit einer oder der anderen Kante der Platte oder deren Kombination beobachtet und auch theoretisch begründet. Im großen und ganzen sind die Staubfiguren bei parallelogrammartigen Platten denjenigen an rechteckigen Platten ähnlich. Nicht sehr verzerrte Parallele mit

den Seiten wurden nur bei den beobachteten Schwingungen vom Typus  $U_k V_0 = 0$  und  $U_0 V_k = 0$  gefunden. Bei dem größten Teil der Staubfiguren müssen bei der Reihenentwicklung neben dem

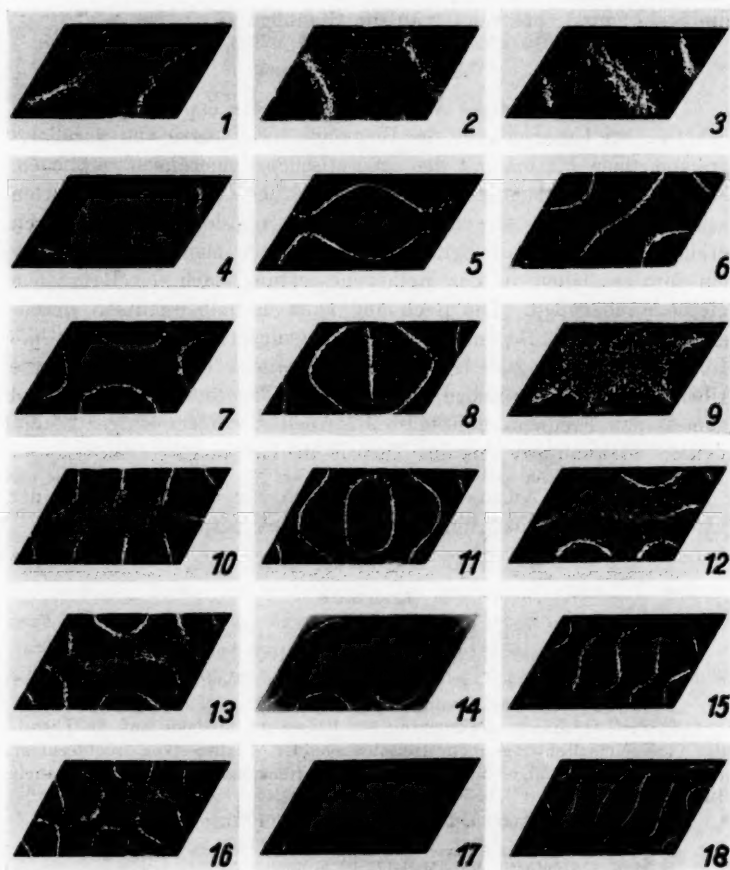


Fig. 1

Diagonalglied auch die benachbarten berücksichtigt werden, wie aus der Rechnung hervorgeht. R. C. Collwell<sup>7,8)</sup> hat gezeigt, wie aus einer Staubfigur bei quadratischen Platten einige andere abgeleitet werden können. Auch bei parallelogrammartigen Platten beobachtet man z. B. in Fig. 1, daß die Staubfigur 6 durch 4malige Wieder-

holung die Staubfigur 18 ergibt; ähnliches gilt auch zwischen den Staubfiguren 5 und 17. Gibt man neben und über die Staubfigur 1 die Staubfigur 2, und auf den leeren Platz des so entstandenen Parallelogramms von doppelt so großen Abmessungen noch einmal die Staubfigur 1, bekommt man die Staubfigur 7.

#### Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit habe ich die experimentellen Ergebnisse bei Untersuchung der Biegungsschwingungen von parallelogrammartigen Platten mit den theoretischen Folgerungen verglichen. Manche der Staubfiguren sind denjenigen bei rechteckigen Platten sehr ähnlich. Die Abweichungen wurden aus der Theorie dadurch erklärt, daß bei parallelogrammartigen Platten manchmal nicht nur ein einziges Glied in der Reihenentwicklung nach der Ritzschen Methode überwiegt. Die Rechnung kann deshalb qualitativ durchgeführt werden. Bei manchen Schwingungsarten, für welche die Rechnung näherungsweise möglich ist, wurde eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen den aus der Theorie berechneten und gemessenen Frequenzen festgestellt. Auch die Form einiger Staubfiguren ist qualitativ mit der Theorie im Einklang.

Herrn Prof. August Žáček bin ich für die Überlassung der experimentellen Hilfsmittel zu großem Dank verpflichtet.

#### Literatur

- 1) B. Pavlik, Ann. d. Phys. [5] **27**. S. 532. 1936.
- 2) W. Ritz, Ann. d. Phys. [4] **28**. S. 737. 1909.
- 3) W. Ritz, Journ. f. reine u. angew. Math. **135**. S. 1. 1908.
- 4) E. F. F. Chladni, Traité d'acoustique, Paris, 1809.
- 5) E. Goldmann, Anwendung der Ritzschen Methode auf die Theorie der Transversalschwingungen freischwingender Platten von rechteckiger, rhombischer, dreieckiger und elliptischer Begrenzung. Inauguraldissertation. Breslau 1918.

- 6) B. Pavlik, Ann. d. Phys. [5] **26**. S. 625. 1936.
- 7) R. C. Collwell, Phil. Mag. [7] **15**. S. 317. 1933.
- 8) R. C. Collwell, Phil. Mag. [7] **12**. S. 320. 1931.

Prag, Physikalisches Institut der Karls-Universität.

(Eingegangen 20. November 1936)

**Über den Durchgang  
schwerer und leichter Wasserstoffionen  
durch Argongas<sup>1)</sup>**

**Von Franz Wolf**

(Mit 6 Figuren)

Inhalt: Einleitung. — I. Umladungsmessungen: 1.  $D^+ \rightarrow Ar$ .  
2.  $D_2^+ \rightarrow Ar$ . II. Wirkungsquerschnittsmessungen: 1.  $D^+ \rightarrow Ar$ . 2.  $H^+ \rightarrow Ar$ .  
— Zusammenfassung.

**Einleitung**

Unser früherer Mitarbeiter, Herr W. Nothdurft, überließ mir bei seinem Weggang von Danzig eine bei Wärmeleitungsmessungen erübrigte kleine Probe schweren Wasserstoffs und setzte mich dadurch in die Lage, mit diesem eine Reihe ähnlicher Stoßversuche durchzuführen, wie ich sie mit andern Gasen bereits beschrieben habe<sup>2)</sup>. Mit Deuterium haben solche Messungen in zweierlei Hinsicht besonderen Wert. Erstens liefern sie einen Beitrag zur Kenntnis der Eigenschaften des neuen Gases, dessen eingehende Erforschung heute im Mittelpunkt des Interesses steht. Zweitens aber bedeutet die Verwendung von schwerem neben leichtem Wasserstoff für Stoßversuche eine ganz besonders klare und einfache Veränderung der Versuchsbedingungen, da die beiden Körper sich praktisch durch nichts als die Masse unterscheiden. Ein Vergleich solcher Messungen kann daher wertvolle Anhaltspunkte für eine Weiterentwicklung der Theorie der Stöße zwischen Ionen und Gasmolekülen liefern, die bisher noch in den Anfängen steht. Außerdem bieten gerade Versuche unter einfachen Bedingungen die beste Möglichkeit, die bisherigen, unter starken Vereinfachungen gewonnenen theoretischen Voraussagen auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

1) Erste Ergebnisse wurden bereits beim Treffen ostdeutscher Physiker und Chemiker in Königsberg/Pr. am 27. 6. 1936 vorgetragen.

2) Meine älteren Arbeiten über diesen Gegenstand werden wie früher kurz folgendermaßen zitiert: F. Wolf, Ann. d. Phys. [5] 23. S. 285. 1935 als „I“; 25. S. 527. 1936: „III“; 25. S. 737. 1936: „IV“; Naturw. 24. S. 447. 1936: „V“; Ann. d. Phys. [5] 27. S. 543. 1936: „VI“; Ztschr. f. techn. Phys. 17. S. 428. 1936: „VII“.

Wegen der geringen Menge des verfügbaren Gases mußte ich mich darauf beschränken, den schweren Wasserstoff nur in der Form seiner Ionen  $D^+$  und  $D_2^+$  als Geschosse zu verwenden. Der Vorrat war zu gering, um andere Ionen gegen Deuterium als Hindernis von genügendem Druck laufen zu lassen. Da meine früheren Messungen in „VI“ gerade für  $H^+ \rightarrow Ar$  und  $H_2^+ \rightarrow Ar$  besonders charakteristische Kurven mit stark veränderlichen Ordinaten geliefert hatten, wählte ich auch für die Beschießung mit  $D^+$  und  $D_2^+$  als Hindernisgas Argon aus. Hier mußten Abweichungen im Verhalten gegenüber  $H^+$  und  $H_2^+$  am deutlichsten zu bemerken sein. — Untersucht wurden der Umladungsquerschnitt und der gesamte Wirkungsquerschnitt bei dem Vorgang  $D^+ \rightarrow Ar$ , sowie der Umladungsquerschnitt bei  $D_2^+ \rightarrow Ar$ . Zum Vergleich mit dem Verhalten des leichten Wasserstoffs habe ich ferner den in meinen früheren Arbeiten noch nicht enthaltenen Wirkungsquerschnitt bei  $H^+ \rightarrow Ar$  neu gemessen.

Das Deuteriumgas war nach persönlicher Mitteilung von Herrn Nothdurft<sup>1)</sup> aus schwerem Wasser der norwegischen Hydroelektrisk Kvelstof A.-G. von 99,95% Reinheitsgrad hergestellt durch Reduktion an glühendem Eisenpulver. Da das  $D_2O$  beim Einbringen in die Entwicklungsanordnung vorübergehend mit einem kleinen Luftvolumen in Berührung kam, das Feuchtigkeit enthielt, trat eine Verunreinigung des  $D_2$  durch  $H_2$  ein. Nach vorsichtiger Schätzung dürfte jedoch das schwere Wasserstoffgas auch bei meinen Versuchen kaum mehr als 1% an Verunreinigungen enthalten haben, d. h. einen Betrag, der gegenüber der verhältnismäßig geringen Meßgenauigkeit bei den Stoßversuchen vernachlässigbar klein ist. — Das Argongas und der leichte Wasserstoff waren dieselben wie in „VI“.

#### I. Umladungsmessungen

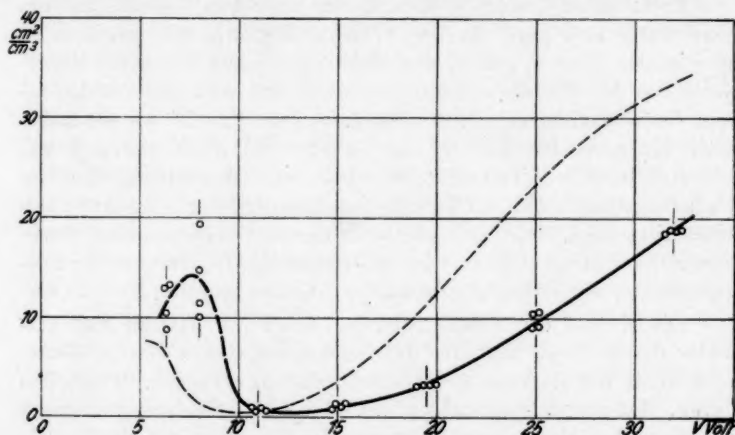
Die Umladungsmessungen geschahen mit dem in „VI“ beschriebenen verbesserten Verfahren. Die Ergebnisse können daher in den gleichen Grenzen für sicher angesehen werden wie die Kurven von „VI“, deren Zuverlässigkeit im Abschn. IV, 1 der Arbeit „VI“ eingehend diskutiert wurde. Da ferner die vorliegenden Messungen zeitlich in unmittelbarem Anschluß an die früheren durchgeführt sind, ohne daß irgendeine Änderung an der Apparatur vorgenommen, insbesondere ohne daß der empfindliche Umladungsauffänger aus der Anordnung entfernt war, so besteht kein Bedenken, die neuen Ergebnisse mit den entsprechenden Kurven für leichten Wasserstoff aus „VI“ quantitativ zu vergleichen.

1) Vgl. auch W. Nothdurft, Ann. d. Phys. [5] 28. S. 157. 1937.



1.  $D^+ \rightarrow Ar$ 

Die Meßergebnisse an dem Vorgang  $D^+ \rightarrow Ar$  sind in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der stoßenden Deuteronen in Fig. 1 wiedergegeben. Wie in den früheren Abhandlungen bezeichnen die kleinen Kreise Einzelwerte des Umladungsquerschnitts, die aus aufeinanderfolgenden Messungen bei zwei verschiedenen Gasdrücken ermittelt sind. Die kleinen senkrechten Striche geben jeweils die genaue Ionengeschwindigkeit in  $\sqrt{\text{Volt}}$  an, bei der sämtliche Werte jeder einzelnen Punktgruppe gemessen wurden. — Streng genommen bedeuten die Ordinaten der Abbildung in der Bezeichnungsweise von „VI“ zunächst Querschnitte  $Q^+$ , d. h. ionen-

Fig. 1. Umladungsquerschnitt bei  $D^+ \rightarrow Ar$ .

Zum Vergleich gestrichelt der Umladungsquerschnitt bei  $H^+ \rightarrow Ar$

erzeugende Querschnitte, die durch die Summe von umladender und ionisierender Wirkung bedingt sind. Nach allen bisherigen Erfahrungen über die Ionisation — vgl. vor allem Arbeit „VI“ Abschn. III und IV, 2, sowie Arbeit „IV“ Abschn. I, 2, — dürfte aber die von Goldmann<sup>1)</sup> bei dem Stoß  $H^+ \rightarrow Ar$  gemachte Feststellung, daß bis hinauf zu der Protonengeschwindigkeit von 4000 Volt überhaupt keine Elektronen befreit werden, sicher auch für den Vorgang  $D^+ \rightarrow Ar$  zutreffen. Daher besteht kein Bedenken, die Meßwerte der Fig. 1 unmittelbar als Umladungsquerschnitte aufzufassen.

Bei größeren Ionengeschwindigkeiten lassen sich die Meßwerte zu einer recht sicheren Kurve vereinigen. Dagegen ist die Streuung

1) F. Goldmann, Ann. d. Phys. 10. S. 460. 1931.

der Punkte bei den kleinsten Strahlenergien beträchtlich, größer vor allem auch als die entsprechende Unsicherheit der Kurve von  $H^+ \rightarrow Ar$  in „VI“. Dies rührt daher, daß es bedeutend schwieriger als bei Protonen war, einen Deuteronenstrahl genügender Intensität zu erhalten. Offenbar ist beim schweren Wasserstoff die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung eines Atomions durch Elektronenstoß kleiner als beim leichten. Dasselbe gilt übrigens anscheinend auch für die Bildung der betreffenden Molekulationen. Eine Folge dieser Schwierigkeit ist, daß die Kurven für die Ionen  $D^+$  und  $D_2^+$  nicht ganz bis zu denselben kleinen Strahlgeschwindigkeiten hinunter verfolgbar waren als bei  $H^+$  und  $H_2^+$ .

Trotz dieser Unsicherheiten besteht aber kein Zweifel, daß die neue Kurve sich gegen geringe Geschwindigkeiten hin plötzlich zu sehr großen Werten erhebt, und wenn man genau durch die Mittelwerte aus den Einzelmessungen hindurchzieht, wird das Vorhandensein eines Maximums wahrscheinlich. — Der Stoß  $D^+ \rightarrow Ar$  liefert somit ein neues Beispiel für die in „V“ und „VII“ erstmalig angedeutete und in „VI“ ausführlich diskutierte Erscheinung, daß der Umladungsquerschnitt bei kleinen Geschwindigkeiten eine Art Ramsauereffekt zeigt. Die Anomalie kommt gerade bei der neuen Kurve besonders deutlich heraus, der Wiederanstieg ist weitaus der ausgeprägteste, der bisher überhaupt je gefunden wurde<sup>1)</sup>.

Die Kurven der Arbeit „VI“, bei denen von Fall zu Fall entweder das stoßende Ion oder das beschossene Gas wechselte, ließen sehr wenig von allgemeinen Gesetzmäßigkeiten erkennen. Abgesehen davon, daß bei Stoßvorgängen mit kleiner Resonanzverstimmung<sup>2)</sup> im Sinn des Resonanzprinzips von Kallmann und Rosen die Umladungsausbeute meist besonders groß war, wechselten Kurvenform und Lage der auftretenden Extremwerte mit ziemlicher Regellosigkeit. Offenbar waren individuelle Eigenschaften der Stoßpartner für die Gestalt der einzelnen Kurven in erster Linie ausschlaggebend. — Anders liegen die Dinge, wenn man die neue Kurve für  $D^+ \rightarrow Ar$  der Fig. 1 mit derjenigen für  $H^+ \rightarrow Ar$  von „VI“ vergleicht. In diesen beiden Fällen ist nämlich erstens das beschossene

1) Die in der Einleitung erwähnte Verunreinigung des schweren Wasserstoffs durch leichten hat zur Folge, daß gleichzeitig mit den Deuteronen auch  $H_2^+$ -Ionen durchs Magnetfeld in den Meßraum eintreten können. Die Kurve für den reinen Stoß  $H_2^+ \rightarrow Ar$  müßte nach „VI“ sehr große Ordinaten ergeben. Die außerordentlich kleinen Werte der vorliegenden Kurve im Minimum beweisen, daß der Anteil an leichtem Wasserstoff wirklich bedeutungslos gewesen sein muß.

2) Wegen ihrer Definition,  $A = E_n - E_i$ , vgl. z. B. Arbeit „VI“ Abschn. III.

Argongas festgehalten. Zweitens unterscheiden sich auch die Geschosse  $H^+$  und  $D^+$  nicht merklich in ihren „individuellen“ Eigenschaften, d. h. im obigen Zusammenhang im Bau ihrer Elektronenhüllen. Genauer gesagt fehlt bei beiden Ionen das einzige Schalen-elektron ganz, nur in der Fähigkeit zur Einnahme der verschiedenen Quantenzustände besteht weitgehende Übereinstimmung. Die Rydbergkonstante  $R_D$  ergibt sich nämlich, wenn man die Mitbewegung des Kerns berücksichtigt, nur um knapp  $0,3\%$  größer als  $R_H$ . Man hat es hier also mit zwei Stoßvorgängen zu tun, bei denen das Äußere der jeweiligen Partner erhalten bleibt. Bei einem Vergleich der beiden Kurven fällt daher der Einfluß der individuellen Eigenschaften völlig heraus. Wenn sie sich dennoch als verschieden erweisen, so kann der Grund hierfür nur in der Verschiedenheit der Massen von  $H^+$  und  $D^+$  zu suchen sein<sup>1)</sup>.

Den Vergleich ermöglicht die obige Fig. 1, in die die Umladungskurve für  $H^+ \rightarrow Ar$  aus „VI“ gestrichelt übertragen ist. Tatsächlich ähnelt sie im Charakter der Kurve für  $D^+ \rightarrow Ar$  sehr. Die Ähnlichkeit ist größer als unter den meisten sonstigen Kurven der Arbeit „VI“. Man hat in beiden Fällen von großen Geschwindigkeiten kommend einen steilen Abfall bis fast auf Null, daran anschließend einen Wiederanstieg mit mehr oder weniger deutlichem Maximum. Dagegen ist — offenbar als Folge der Massenverschiedenheit — die Kurve für  $D^+ \rightarrow Ar$  im ganzen gegen größere Strahlenergien verschoben. Ihre Ordinaten übertreffen außerdem, selbst wenn man diese Verschiebung berücksichtigt, bei kleinen Geschwindigkeiten diejenigen der Protonenkurve beträchtlich, bei großen bleiben sie darunter.

Die theoretische Behandlung der Stöße zwischen langsamen Ionen und Gasmolekülen von Massey und Smith<sup>2)</sup> erwartet für die Umladung ein Einsetzen bei bestimmter endlicher Strahlenergie und von da ab mit zunehmender Geschwindigkeit der Ionen einfach ein gleichmäßiges Ansteigen ohne jede Schwankung. Experimentell ist auch bei  $D^+ \rightarrow Ar$  in dem der Messung zugänglichen Bereich überhaupt kein Einsatzzpotential des Umladungsquerschnitts zu finden, und statt des geforderten, bis auf Null heruntergehenden gleichmäßigen Abfalls hat man gegen kleinste Geschwindigkeiten hin den erneuten Anstieg, dem ein Maximum zu folgen scheint. Der experimentelle Befund wird also — ebenso wie bei allen Kurven

1) Ähnliche Überlegungen sind für die Lichtanregung durch Ionenstoß inzwischen unabhängig veröffentlicht von W. Hanle u. R. Junkelmann, Phys. Ztschr. 37. S. 593. 1936.

2) H. S. W. Massey u. R. A. Smith, Proc. Roy. Soc. A. 142. S. 142. 1933.

der Arbeit „VI“ — auch hier von der Theorie *nicht* richtig wiedergegeben.

Statt dessen besteht ein anderer, überaus einfacher Zusammenhang mit dem Umladungsvorgang von  $H^+ \rightarrow Ar$ . Wenn man nämlich in Fig. 1 die Abszissen der Kurve für  $D^+ \rightarrow Ar$  im Verhältnis  $1:\sqrt{2}$  verkleinert, so kommen beide Kurven fast vollständig zur Deckung. Diese Umzeichnung, die in Fig. 2 durchgeführt ist, bedeutet nichts anderes als eine Auftragung der Umladungskurven

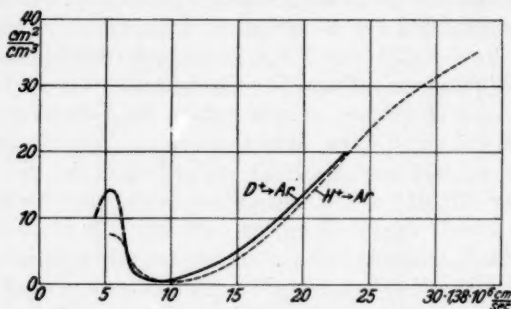


Fig. 2. Die Umladungsquerschnitte der Fig. 1, über der Lineargeschwindigkeit aufgetragen

über einem für beide gemeinsamen Maßstab der *Lineargeschwindigkeit*. — Bei der Strahlerzeugung bewirkt ja wegen der Verschiedenheit der Massen beider Ionen erst die Anwendung der Spannungsdifferenz  $2P$  auf  $D^+$  die gleiche Lineargeschwindigkeit, die dem  $H^+$ -Ion bereits durch die Spannung  $P$  erteilt wird. Will man also in einer Darstellung, in der wie in Fig. 1 die Wurzeln aus den Spannungen aufgetragen sind, beide Vorgänge auf gleiches Geschwindigkeitsmaß bringen, so muß man entweder den Abszissenmaßstab der  $H^+$ -Kurve um den Faktor  $\sqrt{2}$  dehnen oder denjenigen der  $D^+$ -Kurve entsprechend verkleinern. Das Letztere ist in Fig. 2 geschehen. Der Koeffizient, mit dem die ursprünglich für die  $H^+$ -Kurve geltenden  $\sqrt{\text{Volt}}$  zu multiplizieren sind, um unmittelbar die für beide Kurven gemeinsame Lineargeschwindigkeit zu ergeben, ist rechts unten angeschrieben.

Die Übereinstimmung beider Kurven in Fig. 2 reicht bis in die Gegend der anomalen Maxima herab. Erst hier beginnen die Ordinaten, erheblich voneinander abzuweichen. Die Abszisse scheint dagegen auch für beide Extremwerte dieselbe zu sein. Oberhalb der Anomalien ist das Zusammenfallen der Kurven — besonders

bei Berücksichtigung der begrenzten Meßgenauigkeit — so gut, daß man nicht an einen Zufall denken möchte. Vielmehr tritt hier der Fall, der bei andern Stoßvorgängen bisher niemals deutlich zu finden war, in voller Klarheit hervor, daß nämlich für die Größe der Umladungsausbeute allein die Lineargeschwindigkeit der Geschosse bestimmend ist. Da kein Unterschied in den Hülleneigenschaften der Stoßpartner besteht, genügt die gleiche Stoßdauer, um mit gleicher Wahrscheinlichkeit zum Umladungsvorgang zu führen<sup>1)</sup>.

Aber auch die theoretischen Rechnungen von Massey und Smith, die ja unter starken Vereinfachungen durchgeführt wurden, sind insofern, wenigstens die Hauptzüge der experimentellen Erfahrung richtig zu beschreiben. Hierfür besteht beim Vergleich der obigen beiden Kurven auch mehr Aussicht als in jedem anderen Fall, da gerade hier die individuellen Eigenschaften, deren theoretische Erfassung außerordentlich schwierig wäre, ausgeschaltet sind. Man darf wohl mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß der bei jeder der beiden Meßkurven gefundene große Hauptabfall von der Seite größerer Geschwindigkeiten her (vgl. von jetzt ab wieder Fig. 1!) annähernd mit demjenigen übereinstimmt, den die Theorie erwartet, während die Anomalie bei kleinsten Geschwindigkeiten irgendwelchen sekundären Gründen zuzuschreiben ist, die die Rechnung noch nicht beherrscht. Ohne die Anomalie würde dann auch der Versuch bei beiden Stoßvorgängen ein Einsatzzpotential des Umladungsquerschnitts liefern, das jeweils ungefähr da liegen dürfte, wo die wirklich gemessene Kurve ihr Minimum durchläuft. Für das Einsatzzpotential liefert nun aber die Rechnung von Massey und Smith eine Abschätzung, nach der es annähernd proportional  $M \Delta^2 r^2$  sein soll, wo  $M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  die reduzierte Masse der Stoßpartner,  $\Delta$  die Resonanzverstimmung und  $r$  einen Mindestabstand der Kerne beim Stoß bedeutet, der in erster Annäherung gleich dem gas-kinetischen Kernabstand gesetzt werden darf. Man kann hiermit also sofort das theoretisch erwartete Verhältnis der Einsatzzpotentiale

$$P_2 : P_1 = (M \Delta^2 r^2)_2 : (M \Delta^2 r^2)_1$$

hinschreiben, wobei der Index 2 auf den Vorgang  $D^+ \rightarrow Ar$ , der Index 1 auf  $H^+ \rightarrow Ar$  Bezug habe. Dann ist zur Erprobung der Theorie zu fragen, ob der Zahlenwert dieses Verhältnisses mit dem Verhältnis der experimentell gefundenen Abszissen der Kurvenminima übereinstimmt, die versuchsweise als Einsatzzpotentiale für den

1) Für die Lichtanregung durch Ionenstoß finden Hanle u. Junkelmann (a. a. O.) nicht so einfache Verhältnisse.

Hauptanstieg der Kurven festgehalten seien. Der Fehler der möglicherweise durch diese willkürliche Wahl gerade der Minima entsteht, hebt sich sicher zum großen Teil wieder heraus, da er bei beiden Stoßprozessen in gleicher Weise gemacht wird.

Bei der Ausrechnung des theoretischen Verhältnisses darf erstens  $r^2$  in Zähler und Nenner gestrichen werden. Denn der gaskinetische Kernabstand ist sicher bei beiden Vorgängen weitgehend derselbe, da die punktförmigen Ionen  $H^+$  und  $D^+$  jedesmal mit demselben Argonatom zusammenstoßen. Zweitens sind auch die Resonanzverstimmungen  $\Delta$  praktisch gleich, weil sich neben der in beiden Fällen konstanten Ionisierungsspannung des Argons diejenigen des H und D nicht merklich voneinander unterscheiden. Wie bei den oben genannten Rydbergkonstanten ist auch die Ionisierungsspannung des D um kaum  $0,3\%$  größer als die des H. Die Resonanzverstimmung von  $H^+ \rightarrow Ar$ ,  $\Delta_1 = -2,16$  Volt (vgl. „VI“, Abschn. III) wird dadurch für  $D^+ \rightarrow Ar$  erst in der dritten Stelle hinter dem Komma geändert, und  $\Delta_2^2$  wird um  $0,016$ , d. h. um  $3,4\%$  kleiner als der entsprechende Wert  $\Delta_1^2 = 4,666$  von  $H^+ \rightarrow Ar$ . Man kann also unbedenklich oben auch die beiden  $\Delta^2$  herausheben, und der Quotient der Einsatzzpotentialre vereinfacht sich schließlich auf das Verhältnis der reduzierten Massen. Es ergibt sich:

$$P_2 : P_1 = 1,95 : 1.$$

Demgegenüber liegen die Minima der experimentellen Kurven von Fig. 1, soweit sie sich bei der Streuung der Meßergebnisse überhaupt fixieren lassen, bei etwa  $13 \sqrt{\text{Volt}}$  für  $D^+ \rightarrow Ar$  und bei  $10 \sqrt{\text{Volt}}$  für  $H^+ \rightarrow Ar$ . Die Energien selbst sind also 170 und 100 Volt, und es folgt, daß tatsächlich das obige von der Theorie erwartete Verhältnis nicht nur dem Sinne nach, sondern sogar zahlenmäßig recht gut mit dem experimentellen Befund übereinstimmt.

Neben diesem quantitativen Erfolg ergibt sich übrigens auch noch folgender qualitative. Es war festgestellt, daß die Meßkurve von  $D^+ \rightarrow Ar$  in Fig. 1 jenseits des Minimums gegen größere Geschwindigkeiten hin langsamer ansteigt als diejenige von  $H^+ \rightarrow Ar$ . Genau dasselbe enthält auch die Theorie, wenn sie um so kleinere Ausbeuten erwartet, bei je größeren Potentialen die Umladung einsetzt.

Es muß aber ausdrücklich hervorgehoben werden, daß dieser quantitative Erfolg der Theorie bisher einzig dasteht. Weder in meiner älteren Arbeit „IV“ (S. 751), wo die Umladungskurven aller-



dings noch ungenauer bekannt waren, noch in „VI“ war es möglich, auch nur der Reihenfolge und der Größenordnung nach für irgendwelche (zum Teil extrapolierten) Einsätze Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung festzustellen. Die Brauchbarkeit der Theorie im vorliegenden Fall gründet sich zweifellos ebenfalls auf die besonders einfachen Bedingungen, daß die Hülleneigenschaften konstant gehalten und nur die Massen variiert wurden.

## 2. $D_2^+ \rightarrow Ar$

Die Umladungsmessungen an dem Stoßvorgang  $D_2^+ \rightarrow Ar$  sind durch die kleinen Kreise in Fig. 3 wiedergegeben. Bezüglich ihrer Gewinnung und der Darstellung gilt dasselbe wie für  $D^+ \rightarrow Ar$ .

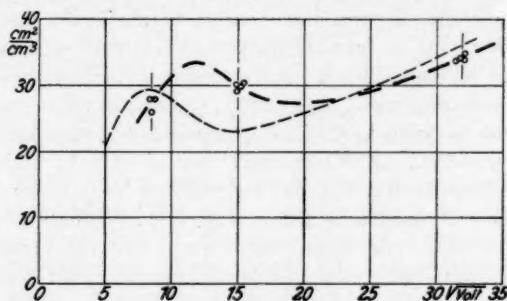


Fig. 3. Umladungsquerschnitt bei  $D_2^+ \rightarrow Ar$ . Zum Vergleich, dünn gestrichelt, der Umladungsquerschnitt bei  $H_2^+ \rightarrow Ar$

Wegen des geringen Gasvorrats habe ich mich hier einstweilen auf Messungen bei nur drei verschiedenen Strahlgeschwindigkeiten beschränken müssen. Es ist selbstverständlich nicht möglich, durch diese wenigen Punkte die Kurve des Umladungsquerschnitts wirklich festzulegen. Zunächst läßt sich nur sagen, daß die Ausbeute hier offenbar im ganzen Geschwindigkeitsbereich viel größer ausfällt als bei  $D^+ \rightarrow Ar$ . Sie ist ungefähr von derselben Größe wie bei dem Stoßvorgang  $H_2^+ \rightarrow Ar$ , dessen Kurve aus Arbeit „VI“ dünn gestrichelt in die Fig. 3 mit eingetragen ist.

Für den genauen Kurvenverlauf kann gerade dieser Vergleich einige Fingerzeige liefern. Wie bei den Stoßvorgängen  $D^+ \rightarrow Ar$  und  $H^+ \rightarrow Ar$  des vorigen Abschn. I, 1 sind wohl auch bei den Stößen  $D_2^+ \rightarrow Ar$  und  $H_2^+ \rightarrow Ar$  die Hüllen der Stoßpartner in jedem Fall einander sehr ähnlich, wenn auch die Termschemata der Wasserstoffmoleküle nicht quantitativ übereinstimmen. Grob verschieden sind wieder nur ihre Massen. Es ist daher gut denkbar, daß auch zwischen den Umladungskurven dieser Stoßvorgänge ähnlich einfache Beziehungen

bestehen wie zwischen denjenigen des vorigen Abschnitts. Man hätte dann für  $D_3^+ \rightarrow Ar$  ebenso wie für  $H_3^+ \rightarrow Ar$  von der Seite der großen Geschwindigkeiten her zunächst einen Abfall zu erwarten, dem sich nach einem Minimum auf der Seite kleiner Geschwindigkeiten ein ausgeprägtes Maximum anschließt. Versucht man, eine derartige Kurve durch die drei gemessenen Punktgruppen hindurchzuziehen, so kann sie nur etwa so verlaufen, wie dies durch die starke Strichelung in Fig. 3 angedeutet ist. Sowohl das Maximum wie das Minimum müßten notwendig bei größeren Geschwindigkeiten angenommen werden, und das Maximum würde größer ausfallen, während der Anstieg gegen die großen Geschwindigkeiten hin langsamer erfolgte als bei  $H_3^+ \rightarrow Ar$ . Die Verhältnisse lägen also analog wie bei den Kurven des Abschn. I, 1. Wieder könnte eine Transformation auf gleiche Lineargeschwindigkeit angenähert zur Deckung der Kurven führen. Andererseits verhielten sich die Abszissen der Kurvenminima, wenn man wieder sie als ersten Anhalt für die nicht zugänglichen Einsatzpotentiale des jeweiligen Hauptanstiegs verwendete, im Energiemaß roh wie 1,8:1, während die theoretische Berechnung wie im vorigen Abschnitt unter Vernachlässigung eines Unterschieds der  $\Delta$  hier 1,91:1 liefern würde.

Natürlich sind alle diese Zusammenhänge nur vermutet und müssen erst noch durch genauere Messungen bewiesen werden.

## II. Wirkungsquerschnittsmessungen

Die Wirkungsquerschnitte wurden mittels des in Arbeit „I“ beschriebenen Verfahrens gewonnen. Für die Darstellung in den nachstehenden Abbildungen gilt dasselbe wie unter Kapitel I. Es sei aber hervorgehoben, daß aus Platzgründen das Verhältnis von Ordinaten- zu Abszissenmaßstab hier bedeutend kleiner gewählt wurde, als bei den entsprechenden Umladungskurven.

### 1. $D^+ \rightarrow Ar$

Die am Vorgang  $D^+ \rightarrow Ar$  erhaltenen Wirkungsquerschnittswerte, Fig. 4, reichen aus, um noch mit genügender Sicherheit eine Kurve hindurchzulegen. Diese hat denselben Charakter wie zahlreiche Wirkungsquerschnittskurven, die von Ramsauer, Kollath und Lilienthal<sup>1)</sup> mit Protonen, sowie in „III“ von mir mit andern Ionen in verschiedenen Gasen erhalten wurden. In bekannter Weise — vgl. z. B. Arbeit „III“, Abschn. II, 1 und Arbeit „IV“ Abschn. I, 1 — ist der steile Abfall bei kleinen Geschwindigkeiten dadurch zu

1) G. Ramsauer, R. Kollath u. D. Lilienthal, Ann. d. Phys. [5] 8. S. 709. 1931.

deuten, daß die Streuung mit wachsender Strahlenergie sich rasch auf kleine Winkel gegen die Strahlrichtung beschränkt, die von der Wirkungsquerschnittsmessung nicht mehr erfaßt werden, während der Wiederanstieg bei größeren Geschwindigkeiten ein Anwachsen der Umladung bedeuten muß.

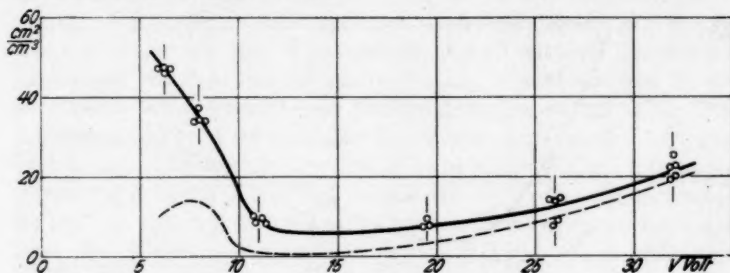


Fig. 4. Wirkungsquerschnitt bei  $D^+ \rightarrow Ar$ .  
Zum Vergleich gestrichelt der Umladungsquerschnitt bei  $D^+ \rightarrow Ar$

Man findet diese Zusammenhänge gestützt, wenn man die Wirkungsquerschnittskurve unmittelbar mit derjenigen für die Umladung von  $D^+ \rightarrow Ar$  vergleicht, die aus Abschn. I, 1 gestrichelt in die Fig. 4 übertragen ist. Beide Kurven nähern sich mit wachsender Geschwindigkeit gegenseitig immer mehr an und zeigen damit, daß bei großer Strahlenergie die Gesamtwirkung tatsächlich in der Hauptsache auf der Umladung beruht. Der zunehmende Unterschied zwischen Wirkungsquerschnitt und Umladungsquerschnitt gegen kleine Geschwindigkeiten hin liefert ein unmittelbares Maß für das Hervortreten der Streuung. Man hat übrigens den Eindruck, daß das große anomale Maximum der Umladungskurve zwischen 5 und  $10 \sqrt{\text{Volt}}$  die Wirkungsquerschnittskurve noch in sichtbarer Weise beeinflusst.

## 2. $H^+ \rightarrow Ar$

Nachdem die Wirkungsquerschnittskurve für  $D^+ \rightarrow Ar$  keinerlei Besonderheiten aufwies, war es erwünscht, auch diejenige für  $H^+ \rightarrow Ar$  mittels meines eigenen Verfahrens von „I“ nachzuprüfen. Ramsauer, Kollath und Lilienthal (a. a. O.) haben diesen Vorgang schon einmal untersucht. Merkwürdigerweise ergab sich in Arbeit „VI“, Abschn. IV, 1, daß ihre Kurve sich bei großen Geschwindigkeiten den Umladungsmessungen von Goldmann (a. a. O.) und mir *nicht*, wie man erwarten möchte, immer enger anschmiegt. Sie erhebt sich vielmehr mit wachsender Geschwindigkeit in zunehmendem Maß darüber und durchläuft ein besonderes Maximum,

das schwer gedeutet werden kann. — Die Nachprüfung dieser Kurve ist in Fig. 5 wiedergegeben. Gleichzeitig wurde die zugehörige Umladungskurve von „VI“ gestrichelt eingezeichnet. Das Ergebnis zeigt keine Besonderheit. Der Wirkungsquerschnitt verläuft normal und schmiegt sich bei großen Geschwindigkeiten den Umladungs-

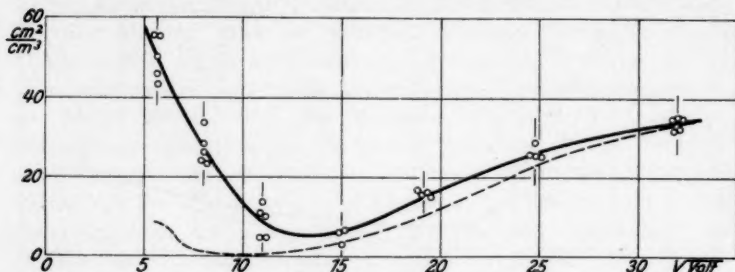


Fig. 5. Wirkungsquerschnitt bei  $H^+ \rightarrow Ar$ .  
Zum Vergleich gestrichelt der Umladungsquerschnitt bei  $H^+ \rightarrow Ar$

messungen an. Daß die gezeichnete Kurve sich zwischen 16 und 20 V Volt wieder ein wenig von derjenigen des Umladungsquerschnitts entfernt, scheint mir nicht von Bedeutung zu sein. Es ist gut möglich, daß dies durch zu tiefe Lage der wenigen Meßpunkte bei

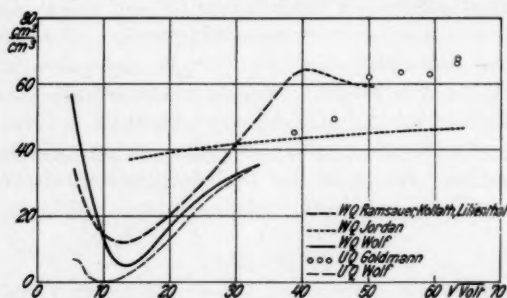


Fig. 6. Vergleich verschiedener Messungen am Stoßvorgang  $H^+ \rightarrow Ar$

15 V Volt nur vorgetäuscht ist. Jedenfalls bestätigen meine Messungen die Eigentümlichkeit der von Ramsauer, Kollath und Lilienthal gewonnenen Kurve, die gerade oberhalb von 30 V Volt am meisten vom Umladungsquerschnitt abweicht, nicht.

Um dies deutlicher zu machen, habe ich schließlich in Fig. 6 (in anderem Maßstabsverhältnis als bei den vorhergehenden Bildern) meine neuen Kurven mit derjenigen von Ramsauer, Kollath und Lilienthal, ferner mit den Messungen von Goldmann sowie

von Jordan<sup>1)</sup> zusammengestellt. Der Unterschied zwischen der Wirkungsquerschnittskurve von Ramsauer, Kollath und Lilienthal und der meinigen bei kleinen Geschwindigkeiten ist von untergeordneter Bedeutung, da er allein durch verschiedene Geometrie der Anordnungen verursacht sein kann, die die Streuung verschieden erfaßt. Bei großen Geschwindigkeiten sind meine Messungen sowohl der Umladung wie des Wirkungsquerschnitts mit den Umladungsmessungen von Goldmann gut verträglich, obwohl alle drei Untersuchungen mit verschiedenen Verfahren durchgeführt sind. Das darüber liegende Maximum der Kurve von Ramsauer, Kollath und Lilienthal möchte ich danach nicht mehr für richtig halten, zumal die Autoren selbst ihre Messungen bei großen Geschwindigkeiten nur mit gewissem Vorbehalt wiedergeben. Ebenso scheint mir jetzt die Wirkungsquerschnittskurve von Jordan bei kleinen Geschwindigkeiten falsch zu sein. Wenn sie auch mittels bedeutend engerer Blenden gewonnen ist als die beiden andern Wirkungsquerschnittskurven, so sollte sie mit abnehmender Geschwindigkeit doch zunächst deutlicher den Umladungsmessungen folgen und erst nach einem Minimum den wachsenden Streubeitrag anzeigen. Bei großen Geschwindigkeiten muß einstweilen offen bleiben, ob die wahre Wirkungsquerschnittskurve genau den Goldmannschen oder, vielleicht etwas niedriger, mehr den Jordanschen Messungen folgt.

#### Zusammenfassung

Mit früher angegebenen Verfahren wurden die Umladungsquerschnitte von  $D^+$  und  $D_2^+ \rightarrow Ar$  sowie die gesamten Wirkungsquerschnitte von  $D^+$  und  $H^+ \rightarrow Ar$  in Abhängigkeit von der jeweiligen Ionengeschwindigkeit gemessen mit folgenden Ergebnissen:

1. Der Charakter der Umladungskurve von  $D^+ \rightarrow Ar$  ist derselbe wie bei  $H^+ \rightarrow Ar$ . Bei kleinen Strahlgeschwindigkeiten zeigt sich eine ähnliche Anomalie, wie ich sie kürzlich bei zahlreichen andern Stoßvorgängen nachweisen konnte (I, 1).

2. Ein Vergleich der Stöße  $D^+ \rightarrow Ar$  und  $H^+ \rightarrow Ar$  ist besonders interessant, weil in beiden Fällen die Hüllenbeschaffenheit der Stoßpartner dieselbe ist. Unterschiede in der Umladung können nur mit der verschiedenen Masse von  $D^+$  und  $H^+$  zusammenhängen. Als solche fallen auf die größere Ausbeute bei der  $D^+$ -Kurve im anomalen Gebiet, ferner vor allem, daß die  $D^+$ -Kurve gegenüber der  $H^+$ -Kurve als Ganzes gegen größere Strahlenergien verschoben ist (I, 1).

1) E. B. Jordan, Phys. Rev. 47. S. 467. 1935.

3. Bei Auftragung beider Kurven im Geschwindigkeitsmaß kommen sie außer bei kleinsten Geschwindigkeiten innerhalb der Versuchsfehler völlig zur Deckung. Demnach ist unter den vorliegenden, besonders vereinfachten Versuchsbedingungen jeweils allein die Stoßdauer für die Umladungsausbeute maßgebend (I, 1).

4. Auch ein vorläufig noch roher theoretischer Ansatz von Massey und Smith vermag — geeignet angewandt — unter diesen einfachen Verhältnissen die Verschiebung der  $D^+$ - gegen die  $H^+$ -Kurve richtig wiederzugeben (I, 1).

5. Für den Umladungsquerschnitt von  $D_2^+ \rightarrow Ar$  deuten die wenigen Messungen, die bisher ausgeführt werden konnten, ähnliche Zusammenhänge an. Doch müssen diese durch eingehendere Untersuchungen erst bewiesen werden (I, 2).

6. Die Wirkungsquerschnittskurve von  $D^+ \rightarrow Ar$  verläuft im Einklang mit der Erwartung. Bei großen Geschwindigkeiten besteht die Gesamtwirkung im wesentlichen nur aus Umladung (II, 1).

7. Die neugemessene Kurve des Wirkungsquerschnitts von  $H^+ \rightarrow Ar$  zeigt irgendwelche bedeutenden Abweichungen von der Umladung, wie sie von Ramsauer, Kollath und Lilienthal bei großen Geschwindigkeiten gefunden wurden, nicht. Der wahrscheinlichste Kurvenverlauf wird auf Grund der Messungen verschiedener Autoren diskutiert (II, 2).

Herrn W. Nothdurft danke ich bestens für das Deuteriumgas, der Linde-A.G. für das Argon. Die Helmholtzgesellschaft hat mich wieder in vieler Hinsicht unterstützt.

Danzig-Langfuhr, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 20. November 1936)



**Über die Abhängigkeit der magnetischen Nachwirkung  
von inneren Spannungen  
Von Heinrich Kindler**

(Mitteilung aus dem Institut für Schwingungsforschung  
an der Technischen Hochschule Berlin.)

(Mit 10 Figuren)

Durch eine Reihe von Arbeiten<sup>1)</sup> ist die Existenz einer magnetischen Nachwirkung sichergestellt worden. Sie äußert sich beim Wechselstromversuch in einem zusätzlichen Verlust, der nach Jordan der Tatsache zugeschrieben wird, daß die Induktion der Feldstärke nicht trägheitslos folgt. Es ist aber noch wenig bekannt, an welche Vorbedingungen die Größe des nachwirkenden Anteils geknüpft ist. In dieser Richtung wurden Messungen angestellt, um die Abhängigkeit der Nachwirkung, z. B. von der chemischen Zusammensetzung<sup>2)</sup>, der Vormagnetisierung<sup>3)</sup> und der Temperatur<sup>4)</sup> zu untersuchen. Dabei ergab sich zwar eine erhebliche Verschiedenheit der Größe der magnetischen Nachwirkung je nach den Versuchsbedingungen; allgemeinere Schlüsse konnten jedoch nicht gezogen werden.

Zur weiteren Klärung der vorliegenden Verhältnisse schien es zweckmäßig, einen andern Weg einzuschlagen. Man kann nämlich versuchen, einen Zusammenhang mit den Faktoren herzustellen, die für die Form der Magnetisierungskurve maßgebend sind. Wir wissen heute durch experimentelle<sup>5)</sup> und theoretische<sup>6)</sup> Unter-

1) Vgl. z. B. H. Jordan, Elektrische Nachrichtentechnik 1. S. 7. 1924; Ann. d. Phys. [5] 21. S. 405. 1934; H. Wittke, Ann. d. Phys. [5] 23. S. 442. 1935; F. Preisach, Ztschr. f. Phys. 94. S. 277. 1935.

2) E. Seyffert, Ztschr. f. techn. Phys. (im Druck); R. Goldschmidt, Helv. Phys. Acta 9. S. 33. 1936; O. Dahl, F. Pawlek u. J. Pfaffenberger, Arch. f. d. Eisenhüttenwesen 9. S. 103. 1935.

3) R. Goldschmidt, Ztschr. f. techn. Phys. 13. S. 534. 1932; H. Wittke, Ann. d. Phys. [5] 18. S. 679. 1933.

4) Ch. Lapp, Ann. d. Phys. [5] 8. S. 278. 1927; R. Goldschmidt, Ztschr. f. techn. Phys. 13. S. 534. 1932.

5) Mc Keehan, J. Franklin Inst. 197. S. 583. 1924; Phys. Rev. 26. S. 274. 1925; A. Kussmann u. B. Scharnow, Ztschr. f. Phys. 54. S. 1. 1929; R. Becker u. M. Kersten, Ztschr. f. Phys. 64. S. 600. 1930.

6) R. Becker, Ztschr. f. Phys. 62. S. 253. 1930; W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. 69. S. 287. 1931; F. Bloch, Ztschr. f. Phys. 74. S. 205. 1932; N. Akulov, Ztschr. f. Phys. 81. S. 790. 1933.

suchungen, daß die Unterschiede der Kurvenformen bei ferromagnetischen Stoffen außer durch die kristallographische Anisotropie, die sich im wesentlichen nur bei hohen Feldern bemerkbar macht, hauptsächlich durch einen verschiedenen Betrag an unregelmäßigen Gefügespannungen hervorgerufen werden. Und zwar sollte die Anfangspermeabilität um so größer und die Koerzitivkraft um so kleiner sein, je weniger Gitterverzerrungen vorhanden sind. Es war nun naheliegend, einmal nachzuprüfen, ob nicht die Größe der magnetischen Nachwirkung mit den Gefügespannungen in Beziehung gesetzt werden kann. Für eine solche Untersuchung stehen zwei Wege offen: 1. Man legt an die Probe Druck- oder Zugspannungen an, homogenisiert also die Spannungsverteilung. Hier liegt schon eine qualitative Beobachtung von Lapp<sup>1)</sup> vor, der bemerkte, daß bei einem deformierten Nickelring das „nachhinkende“ Barkhausengeräusch lauter wurde. 2. Man unterwirft geeignetes Material einer passenden Behandlung, so daß man je nach den Vorbedingungen einen verschiedenen Betrag an unregelmäßigen Spannungen erhält. Diese Möglichkeit kann man etwa verwirklichen, indem man einen aus Mischkristallen bestehenden ferromagnetischen Stoff in ein heterogenes Gemenge überführt; denn Mischkristalle besitzen wegen der Homogenität des Materials weniger innere Spannungen als ein heterogenes Gemenge, bei dem infolge der Einbettung von fremden Bestandteilen der Gitteraufbau weit stärker gestört ist. Im folgenden soll nun über einige orientierende Messungen berichtet werden, die in dieser Richtung vorgenommen wurden.

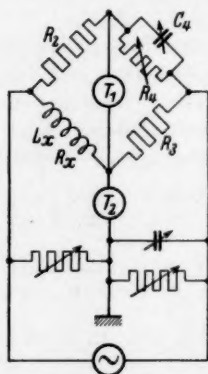


Fig. 1. Brücken-anordnung

#### Experimentelles

Für die Messung der magnetischen Nachwirkung wurde die Maxwellbrücke benutzt, die zur Messung kleiner Selbstinduktionen besonders geeignet ist. Bei ihr wird die unbekannte Induktivität mit einer Kapazität verglichen, so daß Fehler durch Streufelder vermieden werden. Das Schaltbild zeigt die Fig. 1. Bei  $T_1$  konnte je nach dem Frequenzbereich ein Telefon oder ein Vibrationsgalvanometer mit vorgeschaltetem Verstärker benutzt werden. Zur Abgleichung bei der Gleichstrommessung diente ein Spiegelgalvanometer.

1) Ch. Lapp, Journ. d. phys. et le radium 8. S. 29. 1927.

Um störende Erdkapazitäten auszuschalten, wurde stets mit dem Hilfszweig nach K. W. Wagner gearbeitet. Der benutzte Wechselstrom wurde von einem Röhrengenerator geliefert.

Aus der Gleichgewichtsbedingung der Brücke

$$R_x + i \omega L_x = R_2 R_3 \left( \frac{1}{R_4} + i \omega C \right)$$

folgt durch Trennung von reellem und imaginärem Anteil

$$R_x = \frac{R_2 R_3}{R_4}, \quad L_x = R_2 R_3 C_4.$$

Da nun der Hystereseverlust direkt mit der Frequenz, der Wirbelstromverlust dagegen mit dem Quadrat der Frequenz zunimmt, verwendet man als Maß der verlorengegangenen Energie zweckmäßig den Verlustwinkel, weil man dann einfachere Abhängigkeiten erhält:

$$\operatorname{tg} \varepsilon = \frac{R_x \sim -R_x}{\omega L_x} = \frac{4 R}{\omega L_x}.$$

Zu einer genaueren Prüfung einer Abhängigkeit der Größe der Nachwirkung von der angelegten Zugspannung kam eine 50%ige vakuumgeschmolzene *Carbonyl-Eisen-Nickel-Legierung* zur Verwendung. Da es notwendig war, das Material einer gleichmäßigen Zugspannung zu unterwerfen, konnte der Stoff nicht in Ringform untersucht werden, sondern wurde in einer 152 cm langen Zylinderspule, die mit 1700 Windungen bewickelt war, ausgespannt. Um störende Einflüsse des Hauteffektes und der Scherung möglichst auszuschalten, wurde Draht von 0,3 mm Durchmesser verwandt. Damit die Empfindlichkeit der Messung ausreichend groß blieb, wurden zwei voneinander gut isolierte Drähte benutzt, deren Gewicht 1,4 g betrug. Das Drahtmaterial war hartgezogen und wurde vor der Messung durch eine 5 Min. lange Glühung bei 700° C angelassen.

Zu einer Untersuchung der zweiten in der Einleitung aufgeworfenen Frage, ob nämlich eine Änderung des Betrages an unregelmäßigen Gefügespannungen sich in einer Verschiebung der Größe des Nachwirkungsverlustwinkels bemerkbar macht, wurden *Heuslersche Legierungen* benutzt, bei denen die Abhängigkeit der Struktur und des magnetischen Verhaltens von der thermischen Vorbehandlung verhältnismäßig gut bekannt ist. Daneben schien es von gewissem Interesse zu sein, einen Stoff auf magnetische Nachwirkung zu untersuchen, der aus unmagnetischen Komponenten besteht.

Die zu messende Probe, deren chemische Zusammensetzung möglichst der schon von Asteroth<sup>1)</sup> und Kussmann und Scharnow<sup>2)</sup> untersuchten Legierung entsprechen sollte, wurde im Hochfrequenzofen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt im Vakuum hergestellt. Ihre chemische Analyse ergab:

Al: 8,6	Mn: 15,8	Cu: 74,5 (Gewichts-Prozent),
Al: 17,7	Mn: 16,0	Cu: 65,3 (Atom-Prozent).

Außerdem waren Spuren von Silizium und Eisen vorhanden.

Aus der Legierung wurde ein Zylinder von 5 mm Durchmesser hergestellt, da sie wegen ihrer Härte und Sprödigkeit leider nicht in Draht- oder Bandform übergeführt werden konnte. Vor der Messung mußte (vgl. unten) die Legierung einer thermischen Behandlung unterworfen werden. Sie wurde zunächst 1 Std. bei 700° geglüht, hierauf entweder bei 123° oder bei 181° während 17 Std. angelassen. Bei der Auswertung der Messungen an dieser Probe machte sich die zu große Dicke des Materials störend bemerkbar, denn außer starken Wirbelstromverlusten trat Hauteffekt auf, durch dessen Einfluß die Abhängigkeit des Verlustwinkels von der Frequenz nichtlinear wird. Um sicher zu gehen, daß hierdurch nicht die bekannte Extrapolation auf die Frequenz Null unsicher wurde, wurden die Messungen bis zu 20 Hz ausgedehnt.

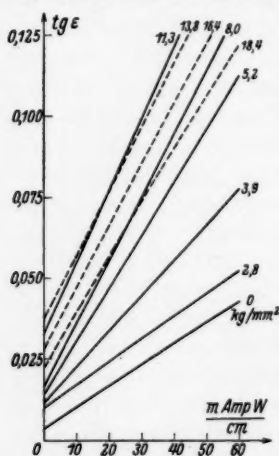


Fig. 2.  
Feldabhängigkeit des  $\text{tg } \epsilon$  bei verschiedenen Zugspannungen

### Ergebnisse

#### Änderung des Nachwirkungsverlustwinkels durch Zug

Die 50 % ige Eisen-Nickel-Legierung, an der die Belastungsversuche unternommen wurden, besitzt positive Magnetostriktion, so daß bei ihr durch Zug Vorzugslagen des Magnetisierungsvektors parallel zur Beanspruchungsrichtung geschaffen werden können. In der Fig. 2 haben wir zunächst die Abhängigkeit der Kurven  $\text{tg } \epsilon = f(H)$  bei einer Reihe von Zugspannungen aufgetragen, wobei, um die Figur übersichtlicher zu machen, die Wirbelstromverluste bereits in Abzug gebracht sind. Im allgemeinen wurde zur Extra-

1) P. Asteroth, Verh. d. D. Phys. Ges. 10. S. 21. 1908.

2) A. Kussmann u. B. Scharnow, Ztschr. f. Phys. 47. S. 770. 1928.

polarisation der Wirbelstromverluste nur bei zwei Frequenzen gemessen, und nur an den wichtigen Stellen wurden weitere Kontrollen vorgenommen. Es zeigt sich nun (Fig. 3), daß der Nachwirkungsverlustwinkel mit steigender Zugspannung stark anwächst, und zwar schneller als linear, wobei er bei einem Zuge von  $14 \text{ kg/mm}^2$  sein Maximum erreicht, um dann nach höheren Belastungen hin wieder abzunehmen. Die physikalische Bedeutung dieses Maximums liegt offenbar darin, daß bei der dem Höchstwert von  $\epsilon_n$  entsprechenden Belastung die Elastizitätsgrenze erreicht ist und der Stoff sich bei noch höheren Zugspannungen plastisch verformt. Diese Deutung

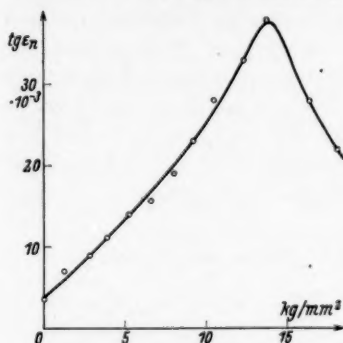


Fig. 3. Zugabhängigkeit des Nachwirkungsverlustwinkels

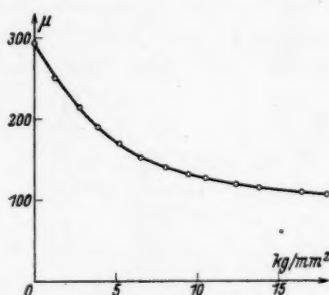


Fig. 4. Zugabhängigkeit der Permeabilität

wird gestützt durch eine Messung ohne angelegte Zugspannung nach Aufnahme des Punktes mit der Belastung  $16,4 \text{ kg/mm}^2$ , wobei sich herausstellt, daß das Material nun nicht mehr seine anfänglichen Eigenschaften besitzt, wofür die Größe der reversiblen Permeabilität ein empfindlicher Indikator ist. Aus der Fig. 4 ersieht man jedoch, daß der Verlauf der reversiblen Permeabilität in dem fraglichen Gebiet keine Anomalie zeigt, sondern sie nimmt von ihrem Anfangswert her mit wachsender Zugspannung monoton ab<sup>1)</sup>.

#### Änderung des Nachwirkungsverlustwinkels mit dem Gefüge

Für den Gefügebau und das magnetische Verhalten der Heuslerischen Legierungen ist, wie seit langem bekannt, die thermische Behandlung ausschlaggebend. Wird die Probe von hohen Temperaturen in Wasser abgeschreckt und dann bei  $100^\circ \text{C}$  angelassen, so bildet sich ein ferromagnetischer Mischkristall, der aus einem Gitter mit

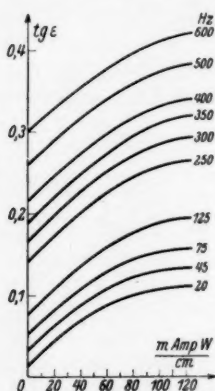
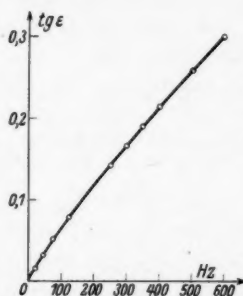
1) O. E. Buckley u. L. W. McKeehan, Phys. Rev. **26**. S. 265. 1925; F. Preisach, Phys. Ztschr. **33**. S. 913. 1932.

doppelter Überstruktur besteht<sup>1)</sup>. Er weist eine schmale Hystereseschleife und eine kleine Koerzitivkraft auf (vgl. Tab. 1), also einen verhältnismäßig geringen Betrag an Gefügespannungen. Andere

Tabelle 1

	Sättigungsintensität $4\pi J_{\infty}$	Koerzitivkraft in Oe	$\text{tg } \epsilon_0$
Anlaßtemperatur 123°	1400	0,1	$3 \cdot 10^{-3}$
„ 181°	1700	4,8	$11 \cdot 10^{-3}$

Verhältnisse haben wir vor uns, wenn wir die Anlaßtemperatur erheblich erhöhen, dann tritt schon ein teilweiser Zerfall des Gefüges ein, es bilden sich unmagnetische Ausscheidungen, die interkristalline Spannungen hervorrufen, wie durch neuere Untersuchungen von Heusler u. a.<sup>2)</sup> klargestellt wurde. Sie bilden auch die Ursache für die schon von Take und Mitarbeitern entdeckte Aufweitung der Hystereseschleife.

Fig. 5. Feldabhängigkeit des  $\text{tg } \epsilon$  ( $123^\circ \text{ C}$ )Fig. 6. Frequenzabhängigkeit des  $\text{tg } \epsilon$  ( $123^\circ \text{ C}$ )

Die Ergebnisse der bei den einzelnen Gefügebildungen vorgenommenen Messungen sind in den Figg. 5—10 wiedergegeben. Aus den Figg. 5 und 8 kann man ablesen, daß die niedrig gealterte Legierung einen größeren Hystereseverlustwinkel besitzt als die

1) O. Heusler, Ztschr. f. Metallkunde **33**, S. 274. 1933; Ann. d. Phys. [5] **19**, S. 155. 1934; S. Valentiner u. G. Becker, Ztschr. f. Phys. **83**, S. 371. 1933. A. J. Bradley, J. W. Rodgers, Proc. Roy. Soc. (A) **144**, S. 340. 1934.

2) O. Heusler u. E. Dönnges, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. **171**, S. 26. 1928.

3) Unter dieser Angabe ist im folgenden immer die Temperatur zu verstehen, bei der das Material gealtert ist (vgl. S. 378).



höher angelassene. Einem solchen Verhalten bei kleinen Feldern entspricht bekanntlich die Tatsache, daß sich bei der bei 181° C vorbehandelten Legierung die Hystereschleife aufgeweitet hat. Die Frequenzabhängigkeit des Verlustwinkels der Fig. 9 ist

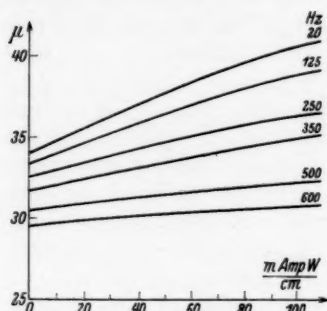


Fig. 7. Feldabhängigkeit der Permeabilität (123° C)

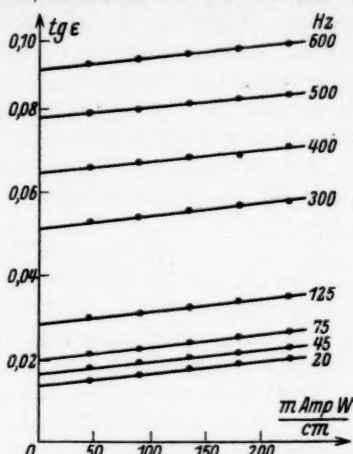


Fig. 8. Feldabhängigkeit des  $\operatorname{tg} \epsilon$  (181° C)

linear, und zwar erhalten wir durch die Extrapolation einen Nachwirkungsverlust von  $11 \cdot 10^{-3}$ . Hier macht sich bis zu Frequenzen von 600 Hz kein Hauteffekt bemerkbar, wie dies auch nach der Theorie für  $\mu = \text{const}$  zu erwarten war. Nach Hinze<sup>1)</sup>, der die Theorie auf den

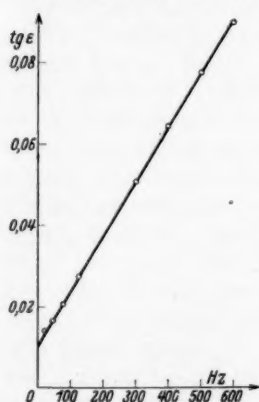


Fig. 9. Frequenzabhängigkeit des  $\operatorname{tg} \epsilon$  (181° C)

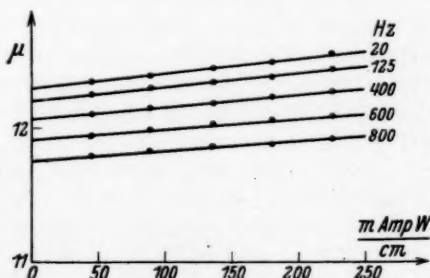


Fig. 10. Feldabhängigkeit der Permeabilität (181° C)

Fall  $\mu = f(H)$  erweitert hat, gilt nun, daß bei Abhängigkeit der Permeabilität vom Felde größerer Hauteffekt auftritt als

1) E. Hinze, Ann. d. Phys. [5] 19. S. 143. 1934.



bei dem Fall  $\mu = \text{const.}$  Dieses Ergebnis erklärt auch unsere Beobachtung bei dem niedrig gealterten Material, wo sich ein viel stärkerer Hauteffekt einstellt, als nach der etwa viermal höheren Permeabilität zu erwarten war. Bei dieser Legierung erhielten wir ein  $\epsilon_n$  von  $3 \cdot 10^{-3}$ . In der Tab. 1 sind die Werte der Sättigungsmagnetisierung, der Koerzitivkraft und des Nachwirkungsverlustwinkels eingetragen. Schließlich ist in den Figg. 7 und 10 noch die Abhängigkeit der Permeabilität vom Felde und von der Frequenz für die beiden Anlaßtemperaturen angegeben.

#### Diskussion

Zur Deutung der magnetischen Nachwirkung scheint neben den andern Ansätzen vor allem der von Preisach<sup>1)</sup> erfolgversprechend zu sein. Nach Preisach wird die magnetische Nachwirkung durch verspätet springende Barkhausenbezirke hervorgerufen, die durch Schwankungserscheinungen und lokale Wirbelströme<sup>2)</sup> ausgelöst werden. Um sein Modell durchzuführen, braucht er nur zwei Annahmen: Die Breite der Schleifen soll eine bestimmte Häufigkeitsverteilung besitzen und außerdem muß man den Schleifen eine Vormagnetisierung zuschreiben<sup>3)</sup>, die von  $H = 0$  bis zu  $H > H_c$  gehen kann.

Für die Größe der magnetischen Nachwirkung ist hiernach die Anzahl der Bezirke maßgebend, die knapp bis zum Umklappen vormagnetisiert sind, so daß sie zum verzögerten Springen befähigt sind. Um nun die Abhängigkeit des Nachwirkungsverlustes von der angelegten Zugspannung gemäß den obenstehenden Ergebnissen verstehen zu können, müssen wir annehmen, daß sich die Zahl der Bezirke, die in einem bestimmten Zeitabschnitt dem Felde verzögert folgen, mit der Belastung ändert. Bei mittleren Zugspannungen wären verhältnismäßig die meisten Bezirke so günstig vormagnetisiert, daß sie durch thermische Schwankungen der elementaren Koerzitivkraft und der Vormagnetisierung noch verspätet in die dem Felde benachbarte Vorzugslage gelangen können. Die noch offen bleibende Frage, wodurch die Statistik beeinflusst wird, wäre im Sinne der Beckerschen Vorstellungen etwa so zu beantworten, daß ja sowohl die Koerzitivkraft als auch die Remanenz schließlich dadurch hervorgerufen ist, daß bei schwachen Feldern stets mehrere (in unserem Falle zwei um  $180^\circ$  verschiedene) Lagen des Magnetisierungsvektors möglich sind. Und da weiter Sixtus und

1) F. Preisach, *Ztschr. f. Phys.* **94**, S. 277. 1935.

2) C. W. Heaps, *Phys. Rev.* **49**, S. 409. 1936.

3) R. Goldschmidt, *Ztschr. f. techn. Phys.* **11**, S. 454. 1930.

Tonks<sup>1)</sup> und Preisach<sup>2)</sup> festgestellt haben, daß sowohl die Koerzitivkraft als auch die Remanenz erheblich zugabhängig sind, besteht nach dem Obigen Grund zu der Annahme, daß der Gang des Nachwirkungsverlustwinkels mit der elastischen Spannung von der Änderung der Koerzitivkraft und der Remanenz nicht unabhängig ist.

Nach dem Ausfall der Zugversuche scheint es nicht unbegründet zu sein, an dieser Stelle einen möglichen Einfluß der magnetostriktiven Spannungen, auf den schon Kussmann<sup>3)</sup> und Steinhaus hinwiesen, zu erörtern. Beim Wechselstromversuch und entsprechend beim Gleichstromversuch ist ja das Ferromagnetikum dauernd wechselnden mechanischen Spannungen unterworfen. Qualitativ müßte man demnach erwarten, daß bei Materialien mit sehr verschiedener Größe der Magnetostriktion auch ein verhältnismäßig großer Unterschied des Nachwirkungsverlustes vorhanden ist.

Experimentell<sup>4)</sup> ist nun im System Eisen-Nickel gefunden worden, daß bei den Legierungen um 30% Ni<sup>5)</sup> (starke Magnetostriktion) ein relativ großer Nachwirkungsverlust zu verzeichnen war, während er beim Permalloy (schwache Magnetostriktion) klein blieb, wobei es durchaus möglich ist, daß der gefundene Wert wegen der starken Empfindlichkeit des Permalloys gegen äußere mechanische Spannungen noch zu hoch ist. Auch diese Beobachtungen liefern eine Stütze für die Auffassung, daß die magnetische Nachwirkung weitgehend durch den Spannungszustand des Materials bestimmt wird.

Schließlich haben wir noch auf die Ergebnisse der Messungen an den Heuslerschen Legierungen einzugehen, bei denen wir eine Abhängigkeit der Größe der magnetischen Nachwirkung von der thermischen Vorbehandlung fanden. Es zeigt sich, daß die Permeabilität annähernd um denselben Betrag abnimmt, wie  $\epsilon_s$  zunimmt, wenn man die niedrig gealterte Legierung mit der höher gealterten vergleicht. Das Produkt aus beiden Größen bleibt also nahezu konstant. Da es nun bekannt ist, daß man im zweiten Falle einen größeren Betrag an inneren Spannungen erhält, was sich auch in dem Absinken der Permeabilität zeigt, sind wir berechtigt, eine enge Beziehung zwischen dem Betrag an inneren Spannungen und der Größe des Nachwirkungsverlustwinkels anzunehmen.

1) K. J. Sixtus u. L. Tonks, *Phys. Rev.* **37**. S. 930. 1931.

2) F. Preisach, *Ann. d. Phys.* [5] **3**. S. 737. 1929.

3) A. Kussmann, *Arch. f. Elektr.* **29**. S. 297. 1935.

4) E. Seyffert, *Ztschr. f. techn. Phys.* (im Druck).

5) Allerdings sind in diesem Gebiete auch noch Störungen durch andere Faktoren möglich.

### Zusammenfassung

Zu einer Überprüfung der Abhängigkeit der magnetischen Nachwirkung von inneren Spannungen wurden zwei Versuche unternommen:

1. Eine 50%ige Eisen-Nickel-Legierung wurde Zugspannungen unterworfen. Es ergab sich eine starke Abhängigkeit des Nachwirkungsverlustwinkels von dem angelegten Zuge, und zwar erhielt man bei elastischer Beanspruchung eine Zunahme des Nachwirkungsverlustes, bei plastischer eine Abnahme.

2. In einer Heuslerschen Legierung wurde durch zwei verschiedene thermische Behandlungen eine Änderung des Gefüges, bzw. der gefügemäßig bedingten Eigenspannungen erzeugt. Damit parallel ging eine Variation des Nachwirkungsverlustes um den vierfachen Betrag.

Der Ausfall dieser beiden Versuche spricht dafür, daß die magnetische Nachwirkung wesentlich spannungsbedingt ist.

Für die Anregung zur Beschäftigung mit dem Problem der magnetischen Nachwirkung bin ich Herrn Präsident a. D. Prof. Dr. K. W. Wagner zu Dank verpflichtet, ebenso Herrn Prof. K. Küpfmüller für die Überlassung der Mittel seiner Abteilung. Vor allem aber danke ich Herrn Regierungsrat Dr. A. Kussmann für fördernde Diskussionen und für die freundliche Bereitstellung von Apparaturen der Physikalisch-Technischen-Reichsanstalt.

Die Durchführung der Untersuchung wurde durch ein Stipendium der Gesellschaft zur Förderung des Funkwesens ermöglicht, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Berlin-Charlottenburg, Dezember 1936.

(Eingegangen 7. Dezember 1936)